



TITLE:

SrRuO₃薄膜および
SrRuO₃/SrTiO₃人工格子の作製
とその物性(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

和泉, 真

CITATION:

和泉, 真. SrRuO₃薄膜およびSrRuO₃/SrTiO₃人工格子の作製とその物性. 京都大学, 1998, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1998-09-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3143369>

RIGHT:

新 制
理
1072

学位申請論文

和泉 真

SrRuO₃ 薄膜

および

**SrRuO₃/SrTiO₃ 人工格子の
作製とその物性**

和泉真

目次

第 1 章 序論

- §1.1 Ru 酸化物について p. 3
- §1.2 SrRuO_3 薄膜の作製 p. 6
- §1.3 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子と $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ の関連について p. 8

第 2 章 実験

- §2.1 反応性蒸着法 p. 12
- §2.2 RHEED p. 14
- §2.3 STM p. 14
- §2.4 XRD p. 15
- §2.5 磁化率の測定 p. 18
- §2.6 抵抗およびホール抵抗の測定 p. 19

第 3 章 200-UCT SrRuO_3 薄膜

- §3.1 薄膜の構造 p. 21
- §3.2 磁気特性 p. 31
- §3.3 磁気抵抗 p. 36
- §3.4 ホール効果 p. 43

第 4 章 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子

- §4.1 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の作製とその構造 p. 53
- §4.2 低次元化による T_c の低下 p. 59
- §4.3 磁気異方性と磁気抵抗 p. 68

まとめ p. 77

謝辞 p. 79

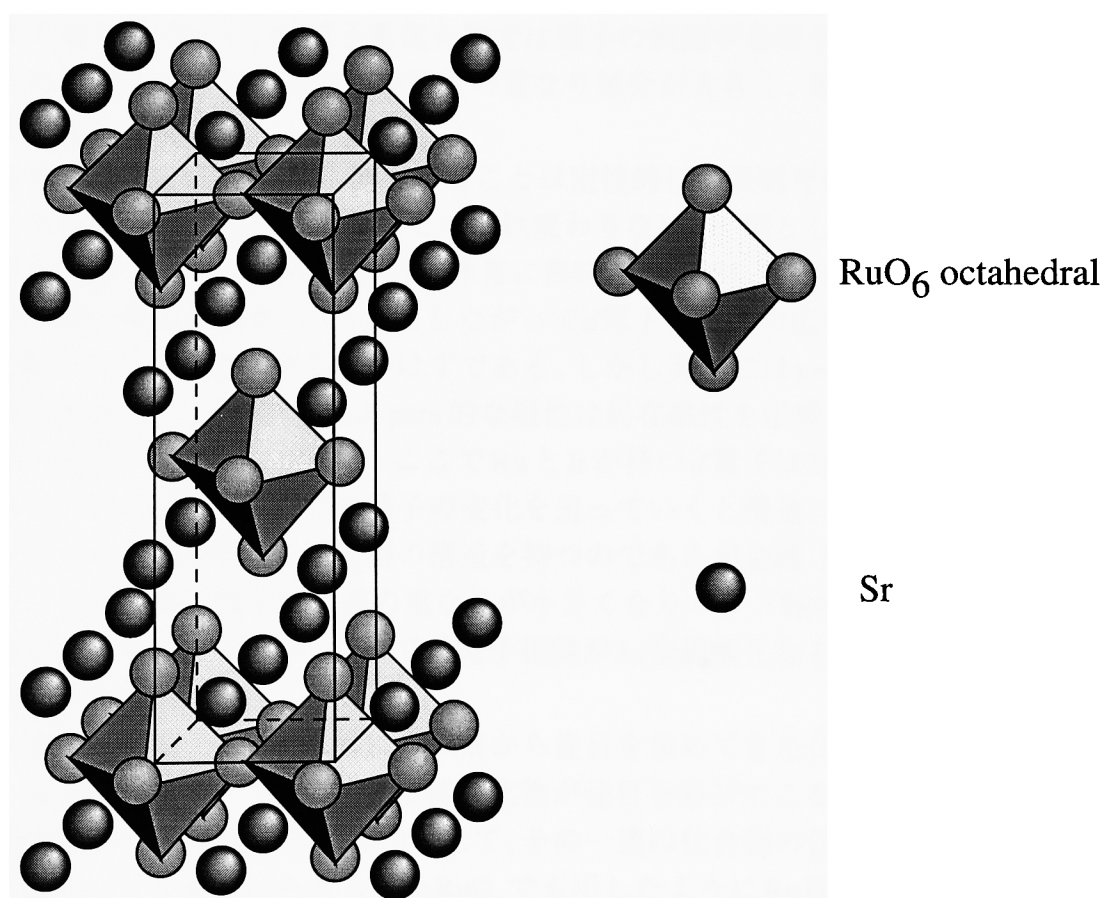
参考文献 p. 80

第1章 序論

§1.1 Ru 酸化物について

1986年にBednorzとMüllerによりある種の銅酸化物が非常に高温で超伝導を示すことが発見されて以来、非常に多くの酸化物に関する実験や理論的考察が進められてきた[1]。特に転移温度が窒素の液化温度以上である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の発見は非常に衝撃的なものであった。実用化への期待も高まり世界中に高温超伝導フィーバーというべき現象を起こした。 CuO_2 面にホールおよび電子のどちらかを一定量ドーピングすることで超伝導が発現することは間違いないが、銅酸化物が示す非常に高い T_c を持つ超伝導がそれまでの超伝導体と違い、通常のBCS理論では説明できないことは明らかである。そのため、その超伝導発生のメカニズムはいまだに活発な論議がなされている。

この超伝導発現機構の解明と共に進められてきたのが新たな超伝導体の探索である。銅を含まない超伝導酸化物も熱心に探索されており、発見された物質の中の一つに



図(1-1) Sr_2RuO_4 の結晶構造の模式図。 K_2NiF_4 型の結晶構造を持つ。空間群は $I4/mmm$ であり、 $a=0.3872\text{ nm}$ 、 $c=12.7345\text{ nm}$ である。

Sr_2RuO_4 がある[2]。その構造は図(1-1)に示される K_2NiF_4 型である。その T_c は1 K程度と低いものであるが注目されるのは銅酸化物の超伝導体の一種 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同一の構造を持っていることである。その電子状態がほぼ二次元であり、 c 軸方向に開いたフェルミ面を持つことは理論的考察やSchubnikov-de Haasなどの輸送特性の実験からも明らかとなっている[3-6]。高温超伝導体が CuO_2 面内にキャリアが流れる二次元的な性質を持つと同様に Sr_2RuO_4 では二次元の RuO_2 面で伝導が起こる。しかしながらキャリアドーピング前の高温超伝導体の母体物質が反強磁性体であることとは異なり、 Sr_2RuO_4 は母体物質にキャリアドーピングすることなくpauli para金属的な物性を示す。

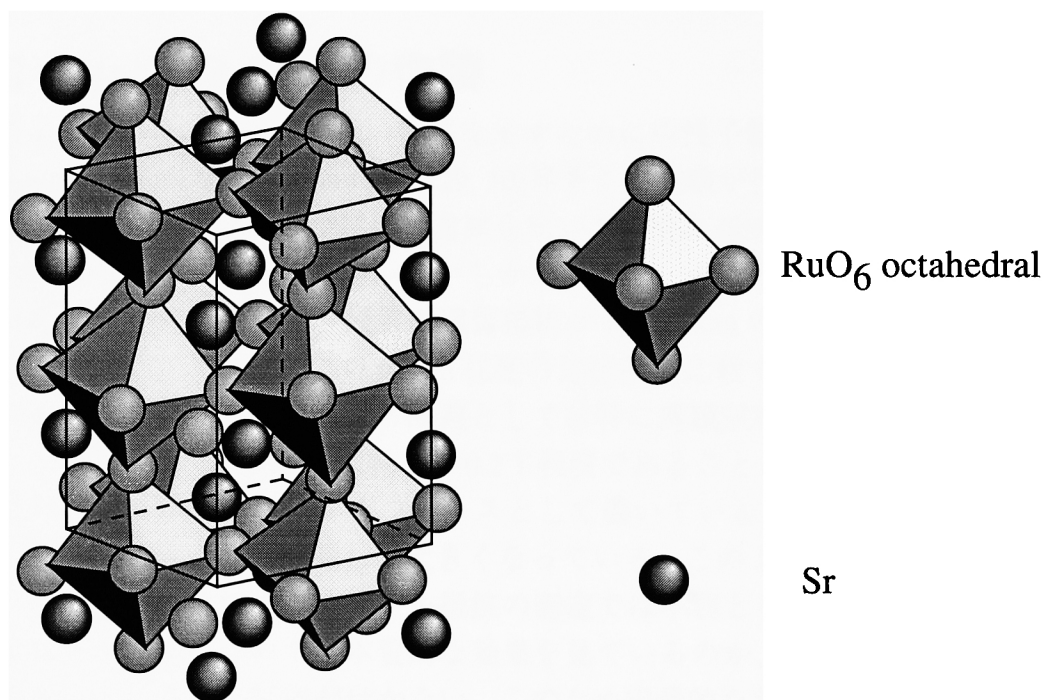
3d遷移金属の典型的な化合物であるNiOでは電子がNi原子あたり奇数個存在し、band的な説明では明らかに金属になるにも関わらず実際には絶縁体であることはMottらにより既に古くから議論されている。現在では電子相関が重要であるとの説が一般的である[7]。ある原子に存在する電子が隣の原子に飛び移る時に生じるon site Coulomb反発力 U と隣同士の原子の波動関数の重なり積分の大きさを意味するbandの広さ W の大小関係でその物質が金属的かどうかの目安が与えられる。 $W > U$ であればその系は金属であり反対の場合には絶縁体的な挙動を示すとされている。それに対して一般的な傾向として、4d遷移金属酸化物はキャリアドーピングが行われることなく金属となることがよく知られている。4d電子系化合物では電子の軌道が各原子サイトから広がっているために隣接する原子との波動関数の重なり積分が大きく、相対的に W が大きくなるものと考えられる。

このように4d電子系が金属であることは定性的には説明可能であるが Sr_2RuO_4 の場合にも電子相関が重要であることは依然変わりのない。一例としてRuサイトにIrを固溶させた $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ に関する報告は非常に興味深い[8, 9]。Irは5d金属であるためにRuに比べ電子軌道は広がっている。したがって d 電子の軌道の広がりだけを考えて場合、Ir置換により伝導性は良くなるはずである。しかし実際には $x=0.5$ で金属から絶縁体へと変化を起こす。同時にPauli para的な磁性は局在磁性を示唆するCurie-Weiss的な磁化率に変化する。したがって、ここでRuとIrが持つ d 電子は局在しているものと考えられる。この組成の前後での格子の変化を追っていくと構造に変化が起こっていることが分かる。系は常に K_2NiF_4 型の構造を持つのであるが金属-酸素-金属のボンド角が小さくなるために電子の軌道の重なりが小さくなりバンド幅 W が小さくなるものとして説明することができる。ここでは電子相関が3d金属酸化物と同様に重要であることが示唆されている。

Ru酸化物には Sr_2RuO_4 以外にも以前から注目を集めてきた化合物がいくつか存在する。3d金属酸化物に比べて4d金属酸化物が注目を浴びてこなかったのにも関わらずRu酸化物が研究されてきた理由として、その一連の化合物の伝導特性と磁気特性が非常に幅広いことがあげられる。 Sr_2RuO_4 でも示したようにRu酸化物は非常に微妙なバランスで金属から絶縁体へと変化する。三次元ペロブスカイト構造を持つ $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{RuO}_3$ や TiO_2 型構造を持つ RuO_2 はバンド幅が広いために金属的な挙動を示す。一方

pyrochlore 構造の $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ではバンド幅が小さくなっていることが光電子分光の結果からも示唆されている[10]。Ru 酸化物の磁氣的性質もこの伝導特性と密接に関連しており、非常に幅広い。 RuO_2 が pauli 常磁性を持ち、バンド計算からも通常の金属と同様の広いバンド幅を持つと計算されているのに対して[11, 12]、絶縁体に近い $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は Curie-Weiss 的な磁化率を示す[13]。そして、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ は本研究で取り上げた SrRuO_3 を含み、4d 遷移金属酸化物の中では最も古くから、そして最も多く研究されてきた物質である[14-19]。

SrRuO_3 は 4d 電子で唯一の強磁性体であり、かつ導電性物質である。その結晶構造は図(1-2)に示すように GdFeO_3 型の三次元ペロブスカイト構造である[20-22]。 Sr_2RuO_4 とは類似の構造を持つが、相違点は Ru-O-Ru のネットワークが三次元的であることである。 SrRuO_3 は室温で 200~300 $\Omega\text{ cm}$ 程度の抵抗を持ち、低温まで $dp/dT > 0$ であり金属的である。160 K 付近で強磁性転移を示し、 T_c 以上での有効磁気モーメントは $2.84 \mu_B/\text{Ru}$ である。これは $S=1$ に相当する。4d 電子系では結晶場の影響が大きいため t_{2g} と e_g のエネルギー分裂が大きくなる。したがって中央の Ru^{4+} イオンが4個持つ 4d 電子が $t_{2g}^{3\uparrow} t_{2g}^{1\downarrow}$ の低スピン配置を持つとすれば有効磁気モーメントの大きさを説明できる。しかしながら T_c 以下での飽和磁気モーメントは 1.1~1.4 μ_B/Ru でしかなく、 $S=1$ から予想される $2 \mu_B/\text{Ru}$ よりも明らかに小さい。



図(1-2) SrRuO_3 の結晶構造の模式図。 GdFeO_3 型の結晶構造を持つ。空間群は Pbnm であり、 $a=0.55670\text{ nm}$ 、 $b=0.55304\text{ nm}$ 、 $c=0.78446\text{ nm}$ である。斜方晶の対称性を持つ。

この小さな磁気モーメントを説明するため大きく分けて二つの立場から議論されてきた。一つは個々の磁気モーメントが全体の磁化の方向に対して傾いているために飽和磁気モーメントを得るためには非常に大きな磁化が必要であるという説[10, 23]、そしてもう一つは4d電子が局在磁気モーメントとしてではなく伝導電子として結晶中を遍歴しているという説である[24]。現在では後者のいわゆる遍歴電子型強磁性モデルが受け入れられつつある。遍歴電子型強磁性モデルはFeやNi等の金属強磁性体を説明するために考え出されたものである[25]。ここではアップスピンとダウンスピンに対して異なる伝導バンドを考え、それぞれが伝導に寄与するものとする。金属強磁性体ではそれぞれのバンドのエネルギー準位が異なり、占有される割合が異なるために差し引かれた磁化が全体として出てくると考えられる。アップスピンの100%占められ、ダウンスピンが占有されなかった場合にのみ、 T_c 以下の飽和磁気モーメントは T_c 以上の有効磁気モーメントから期待される値に一致する。現在では SrRuO_3 はこの遍歴電子系の強磁性体であるために低温での磁気モーメントが小さいと考えられている。実際に光電子分光の結果からは SrRuO_3 の伝導バンドはRuの4dと酸素2pが混成したバンドであり、フェルミ準位ではRuの4dが主に占めていることが明らかとなっている[26]。これは伝導電子が磁性を担っていることを意味しており、絶縁的な磁性体を良く記述する局在磁性理論が成り立たないことを意味している。

§1.2 SrRuO_3 薄膜の作製

このように SrRuO_3 は興味深い性質を示すために中性子散乱[16]、光電子分光[10]、Mössbauer分光[27, 28]、Raman散乱[29, 30]等多数の実験が行われてきた。特に最近では単結晶や、100 nm程度のやや厚めの薄膜を用いての磁気抵抗やホール抵抗などの輸送現象の研究も始められている[31-34]。しかしながら、そこには試料の品質についての問題が残されている。まず、試料の残留抵抗が $100 \mu\Omega\text{cm}$ のオーダーであり非常に大きいことである。室温での $300 \mu\Omega\text{cm}$ 程度の比抵抗と比較すると、抵抗に占める残留抵抗の割合は非常に大きい。次の問題としては特に薄膜試料では保持力が2~3 Tと大きいことである[31]。単結晶試料では0.2 T程度であることから[23]、この大きな保持力は何らかの不純物がピニングフォースとして働いているためであると考えられる。また、飽和磁場もそれに付随して大きくなっている。このようになかなか磁化が飽和しないことは特に磁気抵抗やホール抵抗の測定では不利となる。特に低磁場での磁気抵抗やホール抵抗については本質的な効果を見ているのか、単に磁気ドメインの移動や回転を見ているのか区別が付かない。このため定量的な判断は不可能となる。そこで本研究ではまず不純物や析出物を含まず、結晶性が良く残留抵抗の低い良質な薄膜試料の作製を試みた。作製した試料の構造評価後に磁化、磁気抵抗、ホール抵抗の測定を行い基礎物性の評価を試みた。

本研究では薄膜試料作製に反応性蒸着法を用いた。反応性蒸着法は半導体での分子

線エピタキシー法と同じく、ガス雰囲気中で金属蒸着を行い、基板上で化合物を作成する方法である。本研究ではガスとして酸素を用いた。金属酸化物の薄膜は以前から作製されていたものの、特に高温超伝導体の発見以降に非常に盛んな分野となった。金属を基板上に蒸着した後に取り出し電気炉で酸化する方法もあるが、より高品質の薄膜を作製するためにはチャンバー内で物質を作り上げる方が有利である。

薄膜作製法の一般的手法としてはCVD法、スパッター法、レーザーアブレーション法、本研究で用いた反応性蒸着法がある[35]。それぞれの方式には一長一短がある。本研究で用いた反応性蒸着法もいくつかの問題点を抱えている。その問題点から述べる。まず、CVD法やスパッター法は微妙な制御は不可能であるが、大きな基板に大量に薄膜を積層するには有利な方法である。それに対してレーザーアブレーション法や反応性蒸着法は大面積の品質の良い薄膜を作製できない。また、反応性蒸着法は構成金属元素を別々に熔融させて蒸着するためにそれぞれの元素の蒸発量をモニターせねばならず、実質上固容体の作製は不可能となる。それに対してスパッター法とレーザーアブレーション法は最初に目的組成の焼結体を作製した後、それぞれArイオンやパルスレーザーで衝撃を与えることでターゲットからのクラスターの離脱を引き起こし基板上に積層させる。このため固容体の作成が可能となる。特にレーザーアブレーションでは、ターゲットの組成と薄膜の組成はほぼ同じものにすることができる。その他にも反応性蒸着では真空チャンバー内で電子銃や抵抗加熱による金属の加熱を行うためにチャンバー内の酸素分圧を大きくすることができず、薄膜作製条件にも制限が加えられる。

このように反応性蒸着には欠点も多いが、本研究のように高品質の薄膜を品質良く作製するには大きな利点がある。それは試料の結晶性の問題である。高品質の薄膜を作製するためには基板に飛来してくる分子や原子の持つ運動エネルギーは小さい方がよい。大きな運動エネルギーを持って飛来してくる粒子は既に積層されている薄膜の構造を一部破壊してしまう恐れがある。蒸着法では飛来している粒子は金属蒸気であり、ターゲットからイオンやレーザーにより衝撃を加えられて出てくる粒子よりも運動エネルギーは小さくなる。また、低酸素圧でしか蒸着が不可能であるという問題点は残るものの、一般的には低酸素圧で作製した薄膜の方が高酸素圧で作製した薄膜よりも平坦な表面を持つ。薄膜の抵抗には表面の乱れによる散乱が含まれる。この表面散乱はバルク単結晶では無視することができるが、超薄膜では体積に対する表面の割合が大きくなるために相対的に増大してくる。したがって可能であるならばできるだけ低酸素圧中で試料を作成する方が有利であり、反応性蒸着法での作成可能範囲となる可能性が高くなる。このように反応性蒸着は本研究で要求しているような、非固容体の薄膜試料を結晶性良く平坦に作製するためには最も適した手法と考えられる。

薄膜の作製には基板の選択が重要である。本研究では基板として $\text{SrTiO}_3(001)$ 面を用いた。 SrTiO_3 は SrRuO_3 と同じペロブスカイト構造を持ち、格子のミスマッチが0.45%と非常に小さい。また $\text{SrTiO}_3(100)$ 面はバッファードフッ酸で処理することにより原子

レベルで完全に平坦な表面を出すことができ、既に市販されている[36, 37]。単結晶の研磨時に基板の結晶軸と研磨表面 0.2° 以下の精度では揃えることができないために表面にステップは存在するものの、その高さはペロブスカイトの1分子層に相当する 0.4 nm でしかない。またそのステップはおよそ 200 nm 程度の間隔で規則正しく並んでおり、ステップ間のテラスには欠損は全く存在しないことが報告されている。本研究の後半部分では人工格子の作製も試みた。この場合、各層の膜厚は 0.1 nm 単位での非常に小さいものであるために、もともとの基板表面が原子レベルでフラットでなければ人工格子の作製は意味のないものとなる。このために基板として $\text{SrTiO}_3(001)$ が最適であると考えた。

本研究の前半部分ではこのようにして作製した SrTiO_3 上の SrRuO_3 について注意深く構造解析を行った後に、特に磁気伝導について評価を行った。膜厚は200分子層（約 80 nm ）であり以降は200-UCT 薄膜と呼ぶ。UCTはunit cell thicknessの略であり分子層を意味する。

§1.3 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子と $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ の関連について

§1.1で述べたように SrRuO_3 と Sr_2RuO_4 の構成元素は同一であり構造も似ている。しかしながら、両者の性質はそれぞれ強磁性伝導体と超伝導体と大きく異なる。この二つの物質は $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ で表されるRuddlesden-Popper型の化合物に属する。Ruddlesden-Popper型化合物は n 枚の RuO_2 面が2枚の SrO 面に遮られる構造を持つ。 SrO 二重層は岩塩型の構造を持つために、その上下の RuO_2 で Ru 金属の位置はちょうど反位相だけずれ、伝導的、磁気的な関係を断ち切られている。これを模式的に示したのが図(1-3)である。 Sr_2RuO_4 の場合は $n=1$ であるために構造的には完全に二次元の構造を持っている。また SrRuO_3 は $n=\infty$ であるために三次元的な構造を持つことことになる。

ここで n の変化によってその物性がどのように変化していくであろうかということに興味を持った。系が三次元から二次元へ変化していくときにどのような振る舞いを示すかは巨大磁気抵抗効果を示す Mn 系ペロブスカイト酸化物でも実験的に試みられている。 n が2以上の試料では強磁性転移を示すことが知られているが、 $n=1$ では強磁性は見い出されていない[38, 39]。 Ru 酸化物でも様々な n の試料の作製は以前から試みられており、電子顕微鏡を用いて構造の確認が行われていた[40, 41]。しかしながら n が大きくなるにつれ単相化は困難となる。単相作成可能な $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7(n=2)$ の試料を用いての実験は既に始まっているが、実験データは研究グループによって異なっている。*Ikeda*らは多結晶を用いて磁化の温度変化を測定したところ 15 K 付近で反強磁性的な振る舞いを見せていることを報告して[42]。これに対して*Cao*らは単結晶試料では 105 K での強磁性転移が起こることを報告している[43, 44]。彼らの報告では単結晶育成時の酸素量の変化はなく、また構造的にも単結晶とバルク試料との違いはないとしている。しかしながら単結晶試料では組成が目的とずれることや、結晶育成時にストレスがかかることがあるために本質的な物性を見ているかどうかは明らかではない。

Ruddlesden-Popper型化合物の物性が単純に次元性だけの問題として捕らえることができないのは a 軸の格子定数など二次元面内での構造の変化が起こっていると考えられることである。結晶構造の変化が物性に与える影響は無視できないものがある。 SrRuO_3 は GdFeO_3 型の斜方晶を持ち、一辺の格子定数は平均で 0.3925 nm である[20]。これに対して Sr_2RuO_4 と $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は共に正方晶でありその a 軸の格子定数はそれぞれ 0.387 nm 、 0.3888 nm である[40, 45]。格子のひずみの磁化や伝導特性の影響を考察した実験の一例としてはCaのSrサイトへの固溶の実験がある。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ではCa濃度が大きくなるにつれて T_c が低下していくことが初期の研究から報告されている[18, 23, 46]。興味深いのは $x > 0.7$ では磁化率が負の Weiss 温度を持つことであり、反強磁性的な振る舞いを見せていることである。しかしながら低温でのMössbauer分光には長距離秩序は観測されていない[28]。SrやCaイオンは閉殻であると考えられており、フェルミ準位付近でバンド構造に関係しているとは考えられない。したがって主に磁性に影響を与えているのはRu-O-Ruのボンド角であると考えられる。 SrRuO_3 では 163° であり、 CaRuO_3 の 150° と比較して、より直線的な構造となっている[21]。このために酸素

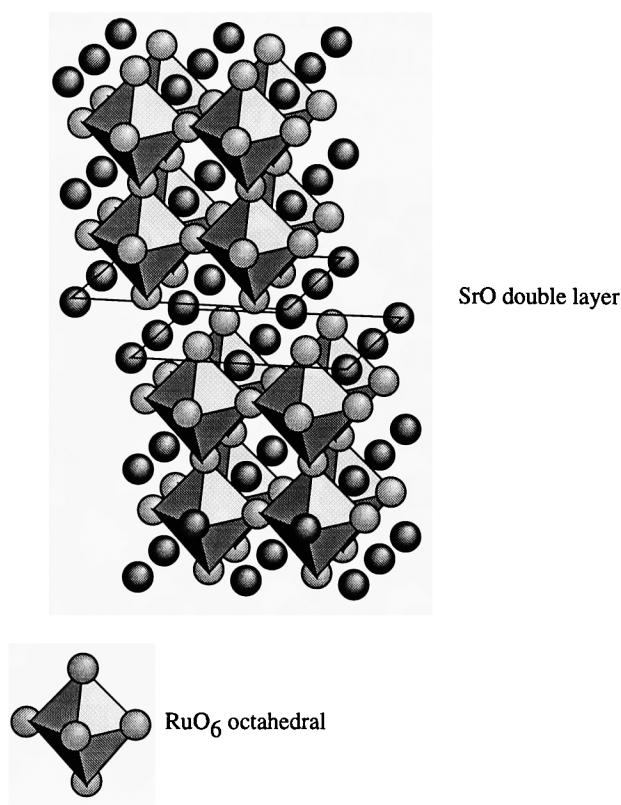
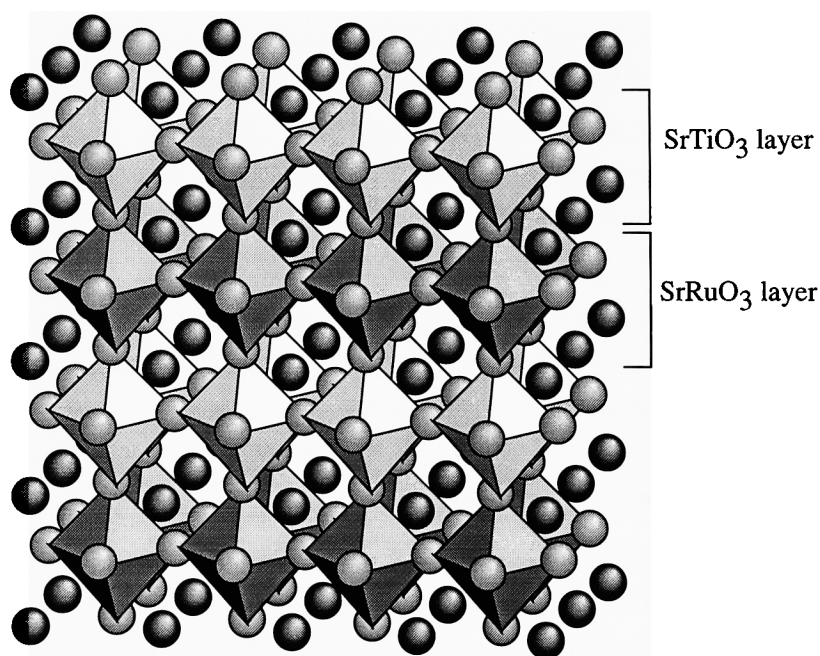


図 (1-3) Ruddlesden-Popper型化合物 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ の結晶構造の模式図。SrO二重層で RuO_2 平面は面内で反位相ずれていることが分かる。SrO二重層間に n 枚の RuO_2 平面が挿入される。

を介して隣り合う電子の波動関数の重なりは大きくなり、バンド幅は広がる。したがってボンド角が磁性に影響を与えているのはほぼ間違いがない。Ca置換の実験は他にも $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ に対しても行われている。単結晶で強磁性を示していたものがCa置換により反強磁性的に変化していくのが観測されている[44]。このように結晶構造の変化が磁性を変化させることは明らかであり、 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ での n の変化も格子の変化を伴うために、磁性に影響を与えているのは間違いないことである。

以上での考察のようにRuddlesden-Popper型化合物での次元性の研究は興味深いものであるが、単純に二次元から三次元へのクロスオーバーとは考えることができない。また n が3以上の試料は今のところ作製が困難である。特に SrRuO_3 は強磁性体であるため、試料が単相でなく SrRuO_3 の析出が起こった場合、 SrRuO_3 の示す強磁性がその他の試料の磁化を隠してしまうことになる。そこで本研究では $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の作製を行い、面内の結晶構造を変えずに人工的に結晶を三次元の極限から二次元の極限へと変化させることでその物性がどのように変化することを調べることにした。薄膜の成長方向に対し、人工的に結晶構造に変調をかけ、次元性の制御を試みた。 SrRuO_3 層間に挿入する spacer layer として基板と同じ SrTiO_3 を選ぶことにより、 SrRuO_3 の構造を変化させることなしに次元性の低下を起こすことを期待した。仮に SrRuO_3 と SrTiO_3 を 1unit ずつ積層した場合の人工格子の模式図は図(1-4)のようになる。実際には n 枚の RuO_2 面として SrRuO_3 を n unit cell 積層し、5unit cell の SrTiO_3 で SrRuO_3 層間の磁氣的相互作用を断ち切る構造を持たせた。



図(1-4) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の模式図。各層は1 unit cell ずつ積層している。本研究では SrTiO_3 層は5 unit cell として固定し、 SrRuO_3 層を1~20 unit cell として人工格子の作製を行った。

Ruddlesden-Popper型化合物との違いはSrO二重層の代わりにSrTiO₃層が存在することである。また、SrTiO₃はバンド絶縁体であり殻電子からの弱い反磁性しか示さない。このためSrTiO₃の持つ電子がSrRuO₃層間を磁氣的結合させるとは考えにくい。また、基板と同一物質であるために良い結晶性を持って試料が成長すると考えられる。したがって基板同様にスペーサー層としても最適であると考えた。

本研究の後半部分では作製したSrRuO₃/SrTiO₃人工格子の磁氣的特性、特に磁性の n に対する依存性について200-UCT SrRuO₃薄膜の実験と比較しながら述べていく。

第2章 実験

§2.1 反応性蒸着法

試料の作製には反応性蒸着法を用いた。蒸着法の1種類で化合物半導体の薄膜作製法としてよく用いられる手法の一つにMBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー)法がある。これは超高真空のチャンバー内で2つ以上の元素の分子線を基板に照射させて化合物薄膜を作製する方法である。反応性蒸着法はこのMBEの一種と捉えることができる。金属元素を蒸着機内で加熱蒸発させ、酸素ガスを直接吹き付けた基板に積層させる。このとき基板近傍で化学反応を起こさせ、酸化物薄膜を作製する。半導体化合物では基板温度は200~300°Cと比較的低温で薄膜作製が可能であるが、酸化物の場合は高温での蒸着が必要な場合が多く、ペロブスカイト化合物では500°C以上の温度が必要となる。

図(2-1)に本研究で用いた日本電子社製JST-EB2000型蒸着機の模式図を示す。蒸着チャンバー全体は油回転ポンプ、メカニカルブースターポンプ、油拡散ポンプの順に排気させて 10^{-5} torr程度の真空に保ちながら、ニードルバルブで調整しながら基板近傍の酸素圧が 3×10^{-5} torr程度になるように酸素ガスを導入した。金属Srは Al_2O_3 のるつぼ中でタングステンの抵抗線により、金属Ruおよび金属Tiは電子線で加熱して溶融させた。SrRuO₃の製膜ではSrとRuの蒸発源のシャッターを開けた。SrとRuの蒸気を同時に基板に到達させ、基板上での化学反応によりSrRuO₃薄膜の作製を試みた。SrTiO₃の場合も同様である。一部、金属Tiの代わりにTiOを用いた試料もあったが膜質に影響は見られなかった。基板は基板ホルダーの裏側に取り付けられたカンタルヒーター線で加熱し、基板温度はホルダーに差し込まれた熱電対でモニターした。膜厚は水晶振動子で観察した。水晶膜厚計では膜厚は積層した薄膜の質量として得られる。SrRuO₃作製時にはSr、Ruの金属蒸気が膜厚センサー上でそれぞれSrO、RuO₂として酸化され则认为、基板へ到達する分子数が1体1になるように蒸発速度を調整した。この状態で基板シャッターを開けるが、膜厚計では蒸着された質量がSrRuO₃の比重をもとに蒸着膜の厚さとして換算される。ただし、基板と膜厚計は異なる位置にあり水冷されているため、実際に積層された膜厚は膜厚計から得られたものとは異なる。そこで蒸着後のXRD測定より膜厚の補正を行った。SrTiO₃の場合も同様であるが、後述するようにRHEED(Reflection-High-Energy-Electron-Diffraction: 反射高速電子線回折)の回折強度を計ることで実際の膜厚を決定した。RHEEDは蒸着機に組み込まれているため、蒸着中のその場観察が可能である。RHEEDの電子銃部分は高真空にする必要があるため、小型のターボ分子ポンプで差動排気を行った。

基板には全て市販の $\text{SrTiO}_3(001)$ 面を用いた。蒸着温度は 750°C であり、 SrRuO_3 および SrTiO_3 の蒸着速度は $0.02\sim 0.03\text{nm/sec}$ となるようにコントロールした。

Activated Reactive Deposition

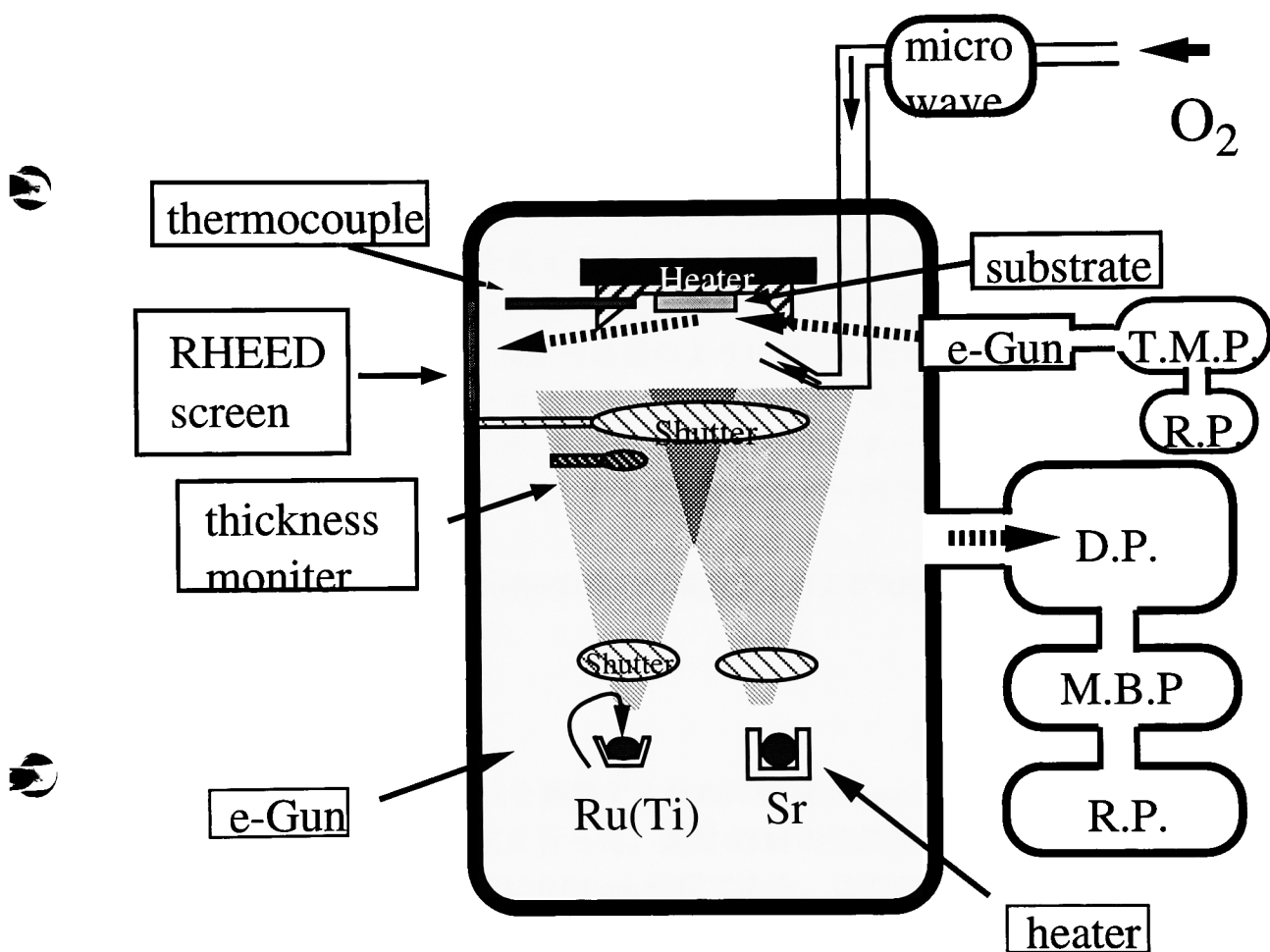


図 (2-1) JST-EB2000 型蒸着機の模式図。 SrRuO_3 蒸着時には Sr と Ru の、 SrTiO_3 蒸着時には Sr と Ti のシャッターを開け、各化合物の薄膜を作製した。

§2.2 RHEED

薄膜成長中および成長後の薄膜表面の観察を RHEED により行った。LEED (Low-Energy-Electron-Diffraction : 低速電子線回折) が低速の電子線を試料表面に比較的高角に当てて回折を起こさせるのに対して、RHEED は試料表面に対して数度程度の浅い角度で 10~50 keV 程度の高電圧で加速された電子線を入射させ、反射してきた電子線を蛍光スクリーンに投影させる。入射角度が浅いため結晶のごく表面に近い数原子層の部分のみからの反射を得ることができ、表面の構造に対し極めて敏感となる。

電子線の波長 $\lambda(\text{nm})$ は電子線の加速電圧 $V(\text{volt})$ で決まり、次式のように表される。

$$\lambda = \frac{1.225}{(V + 10^{-6} \times V^2)^{1/2}} \quad (2.1)$$

本研究での加速電圧は 20 kV であり、 λ は 0.00858 nm と計算される。通常の結晶の最近接原子間距離は 0.1 nm のオーダーであり、 λ は 2 桁のオーダーで小さいために十分に結晶による回折の条件を考えることができる。LEED では加速電圧が 100 V のオーダーであるため λ は 0.1 nm 程度である。また RHEED は比較的低真空での観察が可能である。本研究で使用した反応性蒸着のように酸素雰囲気中でも、熱電子を放出するフィラメントの近傍をターボ分子ポンプで差動排気することで測定可能な真空に到達することができる。このため、真空チャンバーの中にターボ分子ポンプを組み込むことで試料を損傷することなく、しかも蒸着チャンバー内で成長中の薄膜表面のその場観察が可能である。

本研究では観察された RHEED 像の写真撮影、および RHEED 回折強度の測定を行った。

§2.3 STM

作製した薄膜表面の形状を観察するために STM (Scanning Tunneling Microscopy : 走査トンネル顕微鏡) の測定を行った。通常 STM の空間分解能は表面に平行な方向に 0.2 nm、表面に垂直な方向に 0.01 nm 程度である。このため適切な条件の下では原子像の観察も可能である。STM 観察では、原子レベル程度の非常に細い探針を導電性のある試料表面に近づけ、探針と試料の間を流れるトンネル電流を一定に保ったまま表面を走査する。探針はピエゾ素子に取り付けられ、0.01 nm の変位をモニターすることが可能である。この探針位置を面方向に表したものが STM 像である。STM では観察しているのはあくまでも探針と試料表面間のトンネル電流の大きさと探針位置の関係であり探針と試料表面間の距離ではない。しかしながら本研究のように原子より大きな対象を測定している場合には得られた像は表面の実際の形状を表しているものと考えられる。トンネル電流の大きさは理論的には試料と探針間の障壁ポテンシャルとの大きさと局所的な電子密度の二つで表される。探針にかかるバイアス電圧を変える

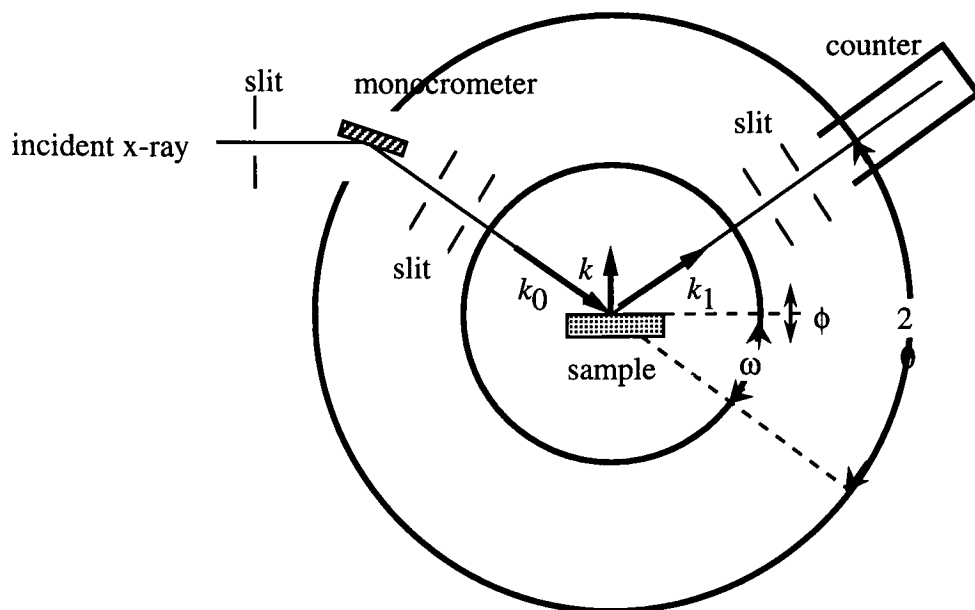
ことにより探針-試料間のフェルミ準位の差を変化させ、スペクトロスコピーの測定も可能である。

本研究ではDigital Instruments社製のNanoScopeを使用した。探針としてはPr-Ir合金を用いた。測定は200-UCTの薄膜に対してのみ行った。これは基板、人工格子では表面には絶縁体であるSrTiO₃層が存在し、STMの観察が実際に不可能であったからである。測定では表面に垂直方向に0.1 nm程度の分解が得られたが、原子像などの非常に局所的な像は観察することができなかった。

§2.4 XRD

作製した試料のXRD (X-ray diffraction : X線回折) の測定を行った。回折計として2軸回折計と4軸回折計の2種類を使用して実験を行った。2軸回折計による測定では全試料に対して行い試料が単相であること、人工格子が計画された人工周期を持つことの評価を行った。また、4軸回折計を用いて200-UCT薄膜と5-UCT人工格子の精密な格子定数の測定を行った。両方の回折計に対して線源としてはCuの特性X線を用い、2軸回折計ではグラファイト単結晶を、4軸回折計ではGe単結晶を単色器として用いて $K\alpha$ 線だけを取り出した。

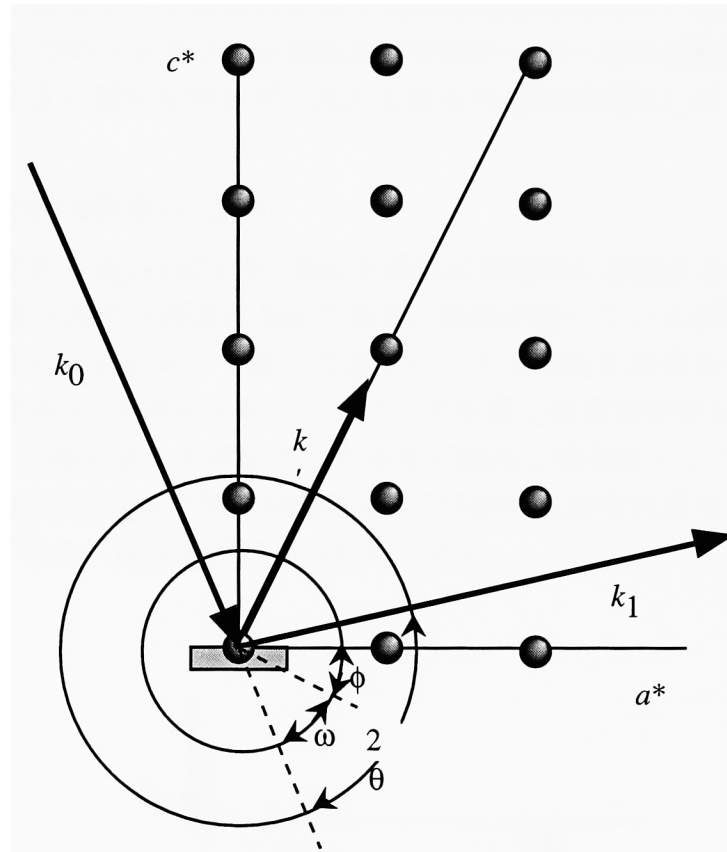
図(2-2)にXRD装置の模式図を示す。 k_0 、 k_1 はそれぞれ入射および反射の波動ベクトルである。2軸回折計では試料の回転軸である ω 角とX線検出器の回転角 2θ を $\omega=\theta$ の関係を保ちながら回転させることになる。 ϕ 軸は使用しない。このときの散乱ベクトル k は k_1-k_0 である。本研究では結晶表面として(001)面が出ている基板を用いているため、この測定法ではX線の散乱方向は常に c 軸を向いていることになる。このため、2軸回折計での測定では常に薄膜の成長方向の情報が得られることとなる。これは逆格子空間で、 c^* 軸に向かって測定が進んでいくことを意味している。また、ロッキングカーブの測定では回折ピーク位置で 2θ 角を固定して ω 角だけを独立して回転させる。この場合、原点から同心円上に測定は進むことになり、面内方向に対する情報が得られる



図(2-2) X線回折計の模式図。 k_0 、 k_1 はそれぞれ入射X線、反射X線の波数ベクトルであり、 $|k_0|=|k_1|$ である。2軸回折計では $\phi=0^\circ$ として、 $\omega=2\theta/2$ の関係を満たすことで散乱ベクトルの方向を常に膜面に垂直方向に固定した。

ことになる。

4軸回折計では2軸回折計に加えて、 ϕ 軸、 χ 軸の2個の独立した軸を加えることになる。 χ 軸を中心とした回転を行うことにより結晶面を水平に試料を回転することもできるが、本研究では χ 軸は行わなかった。従って、前述の2軸回折計に ϕ 軸をつけ加えたものを考えればよい。 ϕ 軸を加えたことにより面内方向に対する結晶構造の情報を得ることができた。逆格子点と各測定軸の関係を示した模式図を図(2-3)に示す。本研究ではまず ϕ 軸を回転することによって反射ベクトルを $[001]$ 方向から傾けて固定し、 $\omega=\theta$ の関係を満たすように $2\theta-\omega$ の測定を行った。通常の2軸回折法と同様に得られた 2θ のピーク位置より原点から逆格子回折点への距離が、すなわち実空間ではこの回折に対応する面間隔が計算できる。今回の測定ではまず、 $\phi=0$ に固定した状態で上述の2軸回折計を用いた場合と同様の測定を行って c 軸の格子定数を求めた。次に ϕ を傾けて基板の(204)反射点近傍の薄膜の反射点を測定し、面内の格子定数を計算した。



図(2-3) 各測定軸と逆格子点の関係を示した模式図。試料を通常の2軸回折計での測定位置から ϕ 回転させた状態で $\omega=2\theta/2$ の関係を満たすように測定を行った。したがって通常の2軸回折計を用いた場合と同様に、 2θ の値が格子面の間隔に対してBraggの関係を満たす場合に回折が起こる。

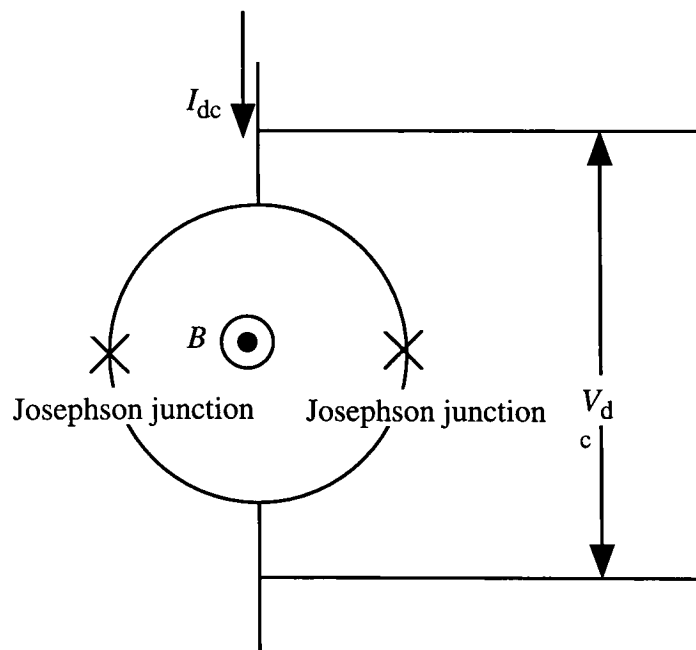
§2.5 磁化率の測定

作製した試料の磁化は SQUID (Superconducting QUantum Interference Device : 超伝導量子干渉計) を用いて測定した。SQUID は超伝導の基本的な特性の一つであるジョセフソン効果を巧みに利用したものである。非超伝導体層を非常に薄くした S-N-S (superconductor-normal-superconductor) 接合体では、超伝導体特有の近接効果により超伝導電流が常伝導金属層を量子力学的にトンネルする。図(2-4)に直流 SQUID の模式図を示す。ジョセフソン接合を二ヶ所並列に持つ超伝導回路を考える。磁場をリングを貫くようにかけると二つのジョセフソン接合部分でのクーパー対の波動関数に位相差が生じ始める。このときに電圧を伴わずに流れる最大の超伝導電流 I_m はリングを貫く磁束数 Φ に対して、

$$I_m = 2I_0 \times |\cos(\pi\Phi/\Phi_0)| \quad (2.2)$$

となり、磁束量子である $\Phi_0 (=2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb})$ を単位に周期的に振動することになる。これは $n\Phi_0$ の磁束が作り出す位相差は $2n\pi$ であり、位相が揃っている状態であることに対応する。このときに回路に対して流しておくバイアス電流を適当な値としておくことで、観測された電圧 V_d を測定することでリングを貫く磁束数が分かることになる。このように SQUID は磁束量子を単位とした非常に敏感な磁束計として働く。

本研究では Quantum Design 社製の MPMS および MPMS2 測定装置を用いた。測定磁場範囲は 0~5.5 T であり、温度範囲は 2~300 K である。



図(2-4) 直流 SQUID の模式図。

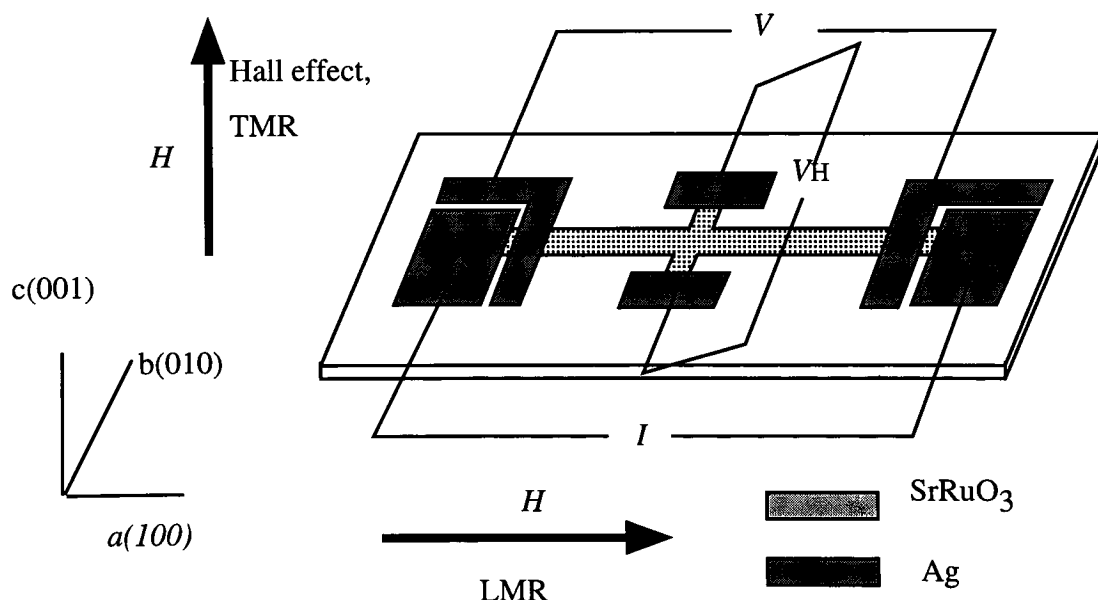
§2.6 抵抗およびホール抵抗の測定

測定された試料の抵抗、ホール抵抗はQuantum Design社製のPPMS (Physical Property Mesuaring System) を用いて測定した。抵抗の測定には4端子法を用い、測定温度範囲は2~300Kである。電流密度 I は100 A/cm²程度になるように設定を行い、電圧と電流が比例関係にあることを確認した。磁気抵抗の測定では、磁場の方向を膜面に対して垂直($H \parallel c \perp I$)にかけたものを横磁気抵抗 (TMR : transverse magnetoresistance) と、膜面内の電流方向に対して平行($H \parallel a \parallel I$)にかけたものを縦磁気抵抗 (LMR : longitudinal magnetoresistance) とする。印加磁場は-9 T~9 Tの範囲である。

比抵抗 $\rho_{xx}(H)$ は

$$\rho_{xx}(H) = \frac{R(H) \times S}{l} = \frac{V \times S}{I \times l} \quad (2.3)$$

で表される。 d 、 l 、 S はそれぞれ試料の膜厚、 S は電圧端子間の距離、試料の断面積である。SrRuO₃/SrTiO₃人工格子の測定では、切断した試料に銀または白金を100 nmの厚さに端子として蒸着し、銀ペーストで銀線を固定した。本研究ではSrTiO₃は絶縁体と考え、SrRuO₃層の厚さだけを考慮した。したがって、比抵抗はSrRuO₃層の比抵抗を意味する。200-UCT薄膜はマスクを着けてSrRuO₃を蒸着した試料を用い、同一試料でホール抵抗の測定も行った。試料の形状を図(2-5)に示す。端子として銀を蒸着した。電流端子は磁気抵抗、ホール抵抗に対して同一のものを使用した。



図(2-5) 磁気抵抗、及びホール抵抗測定用 200-UCT SrRuO₃ 薄膜の試料形状。

電流密度は磁気抵抗測定時と同じである。ホール抵抗の測定温度は2~350Kとした。ここでホール比抵抗 $\rho_{xy}(H)$ は

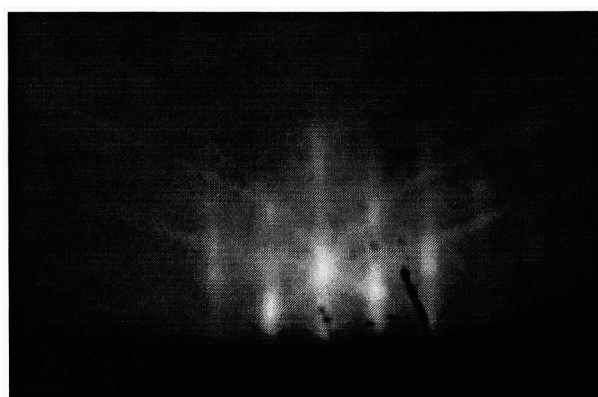
$$\rho_{xy}(H) = \frac{V_H \times d}{I} \quad (2.4)$$

となる。 d は試料の膜厚である。ホール抵抗の測定では試料の形状の不十分さから生じる磁気抵抗の測定の影響が必ず現れてくる。 V_H 端子間を結ぶ直線が I 端子間を結ぶ直線と厳密には垂直にならず、磁気抵抗成分の混入を防げないこと、電子密度の大きな物質のホール抵抗は抵抗に較べて数桁小さい事が原因である。このため、一般にホール抵抗の測定には磁場か試料のいずれかの反転が必要とされる。磁場または試料を反転するとホール抵抗は符号を変えるのに対して磁気抵抗の値は変わらないため、磁場の符号、または試料を反転させ測定したホール抵抗の平均を取れば磁気抵抗はキャンセルされ正しい値が出てくる事になる。ただし、 SrRuO_3 は強磁性体であり磁場に対して強いヒステリシスをとる。そこで本研究でのホール抵抗測定ではまず9 Tの磁場中で室温から測定温度まで磁場中冷却を行い、9 T \rightarrow -9 T \rightarrow 9 Tの順番で磁場の掃引を行った。その後試料温度を T_c 以上まで上げ、試料を反転させて同様の測定を行った。これにより磁場が飽和磁場よりも小さい場合でも正しくホール抵抗の測定が可能となった。

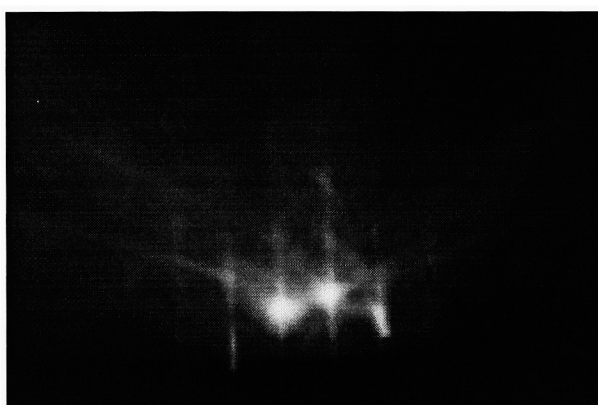
第3章 200-UCT SrRuO_3 薄膜

§3.1 薄膜の構造

200-UCT 薄膜の表面の形状と結晶構造について考察を行った。 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板と 200-UCT SrRuO_3 薄膜の RHEED 像を図(3-1)に示す。基板表面の観察像は蒸着直前に 600°C で撮影されたものであり、薄膜表面の観察像は蒸着直後に 750°C で撮影したものである。薄膜表面の汚染を防ぐために薄膜表面の RHEED 観察は蒸着後にチャンバーから取り出さずに行った。



(a)



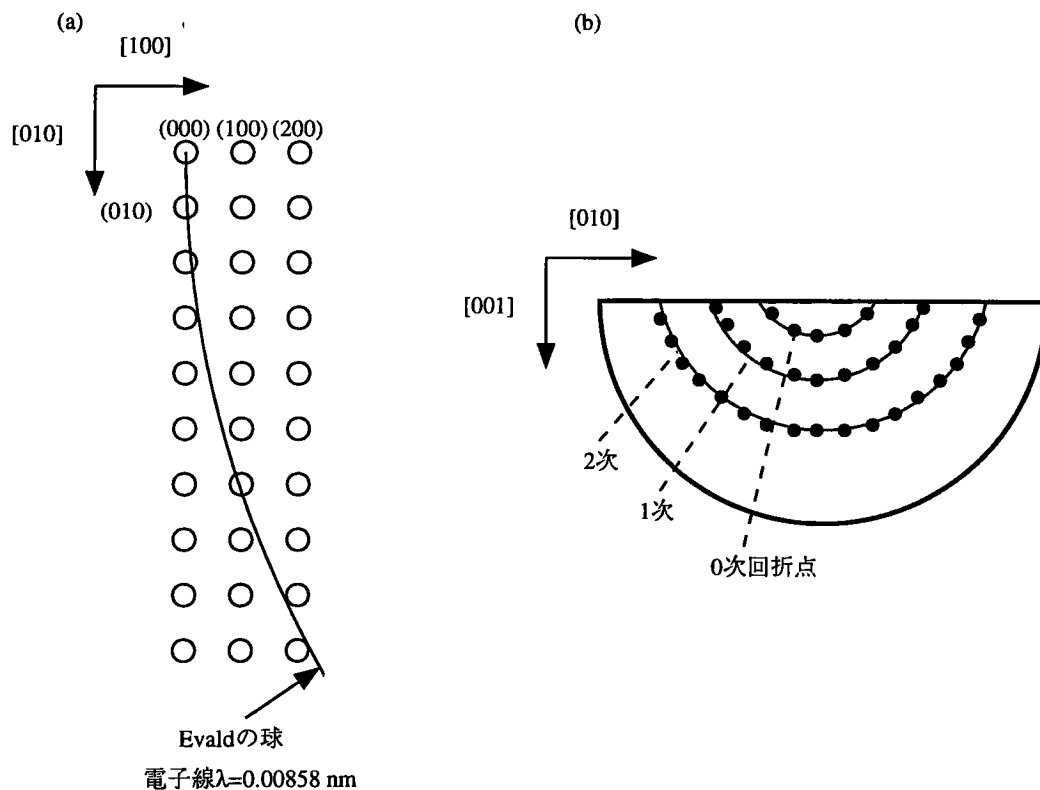
(b)

図(3-1) (a) 基板として用いた $\text{SrTiO}_3(001)$ 表面の RHEED 観察像。測定温度は 600°C 、酸素分圧は製膜時と同一である。(b) 200-UCT 積層後の SrRuO_3 薄膜表面の RHEED 観察像。測定温度、酸素分圧は製膜時と同一である。

観察された回折像を考察するために逆格子空間を考える。逆格子点は実空間での結晶格子をフーリエ変換したものであり、単位ベクトル a^* 、 b^* 、 c^* は長さの逆数の単位(1/nm)を持つ。実空間での単位格子 a 、 b 、 c とは以下の関係式で結ばれる。

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}, \quad b^* = \frac{c \times a}{b \cdot c \times a}, \quad c^* = \frac{a \times b}{c \cdot a \times b} \quad (3.1)$$

例として、本研究で基板として用いた SrTiO_3 の場合を考える。実空間では単純立方格子の構造を持つため、逆格子も単純立方格子を持ち $a^*=2.561(1/\text{nm})$ となる。RHEEDの回折条件を考える上で透化型電子顕微鏡(TEM)等の回折現象で通常用いられるEwaldの球の概念を用いることができる。Ewaldの球とは逆格子空間で原点を通り半径が電子線の波長の逆数 $1/\lambda$ に等しい球である。その概念図を図(3-2)に示す。結晶の逆格子点とEwaldの球の交点で回折条件が満たされ、原点から同心円上に n 次の回折点が並ぶことになる。ここで n 次の回折点とはEwaldの球と逆格子の $(n00)$ 面の交点を意味する。しかしながら結晶の表面から $2\sim 3^\circ$ ほど傾けて入射しているために電子線は表面を二次元



図(3-2) RHEED回折の模式図。(a) $[001]$ 方向から見た逆格子点とEwaldの球の模式図。電子線は紙面に垂直に $2\sim 3^\circ$ 傾けて入射されている。逆格子点は紙面に垂直方向にロッド状に伸びている (b) RHEED回折像の模式図。観察される像は逆格子線とEwaldの球の交点となる n 次の反射は(a)での $(n00)$ 面からの反射となる。

であると感じる。このために逆格子は膜面に垂直方向に伸びたロッド状の物となる。このロッド状の逆格子と Evald の球の交点が観察されることとなる。20 kV の加速電圧では $\lambda=0.00858$ (nm) であるために Evald の球の半径は $1/\lambda=116.5(1/\text{nm})$ となる。

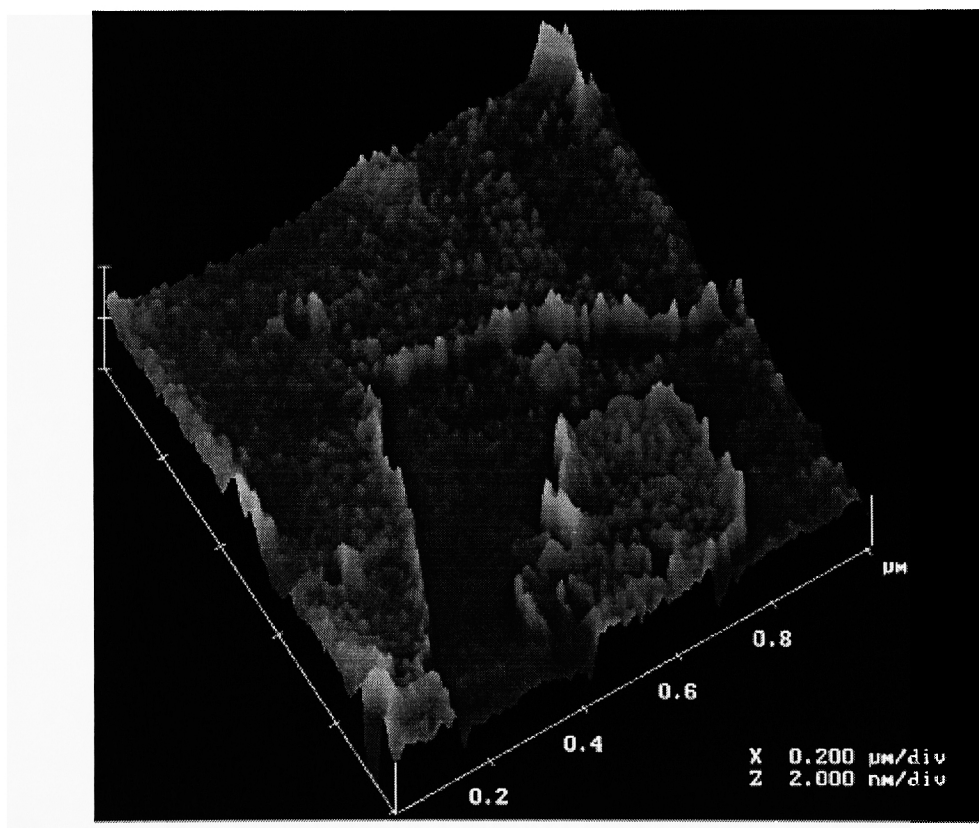
本研究では電子線は SrTiO_3 基板で [100] (a 軸) 方向を向けた。観察された像には共に一次までの回折ピークを観察することができた。基板、薄膜表面の RHEED 像には同一位置にピークが現れた。この事実は薄膜の基本的な結晶構造は基板と等しくペロブスカイト構造を持っており、界面で SrTiO_3 と結晶方位関係を保ったままエピタキシャル成長を起こしている事を示している。ここで双方の観察像において異なるのはピークの形状である。基板表面の RHEED 観察像はストリーク状に縦に伸びた回折点を持つものに対して、薄膜表面にはスポット状になったシャープな回折点を観察されている。一般的にはストリーク状の回折点はスポット状の回折点より平坦な表面を示すとされているが、本研究で観察された RHEED 像は凹凸の大きい表面から観察される像とは明らかに異なる。粗い表面では電子線が表面に存在する凸部分を電子線が透化することによってぼやけた回折点となることが分かっている。したがって本研究で見られるシャープな回折点とは異なるものである。

RHEED 回折点の形状と表面の平坦さの関係については RHEED 回折法が開発された初期の段階から議論されてきた。初期の段階では表面が平坦になればなるほど回折点が c^* 軸方向に伸びストリーク状になるとの説もあった。この説の根拠とされたのは表面の二次元性である。電子線は表面に $2^\circ\sim 3^\circ$ の小角で入射されるため、表面が平坦であれば電子線が感じる結晶構造は二次元的となる。したがって、理想的な二次元構造をもつ結晶の逆格子は c^* 方向に伸びたものであり回折像もストリーク状になるというものである。しかしその後の研究でこの考え方は否定されてきており、むしろ回折点がストリークとなるのは表面に原子レベルでの乱れが存在するときであるとの考えが一般となってきた [47]。これは表面がある程度の荒さを持つ場合ロッド状の逆格子が平面内方向に対してぼやけてしまい Evald の球と接触する面積が増えると言うことで説明ができる。実際に基板として使われる 1 nm 程度の凹凸を持った結晶表面に対して観察される回折点は c^* 軸方向に伸びたストリーク状である。Si や GaAs 等の半導体表面は完全に平坦なものに近くすることができ、原子層または分子層ステップがほぼ等間隔に並んでいることが STM 等の観察で確認されている。このような表面の RHEED 像では回折点はストリークではなくスポット状になることが分かっている [48]。ただし、この場合観察される RHEED 回折点はやはり非常にシャープなものであり、粗い表面に対して観察されるような透化モードの回折に起因するぼやけたスポットとは異なる。

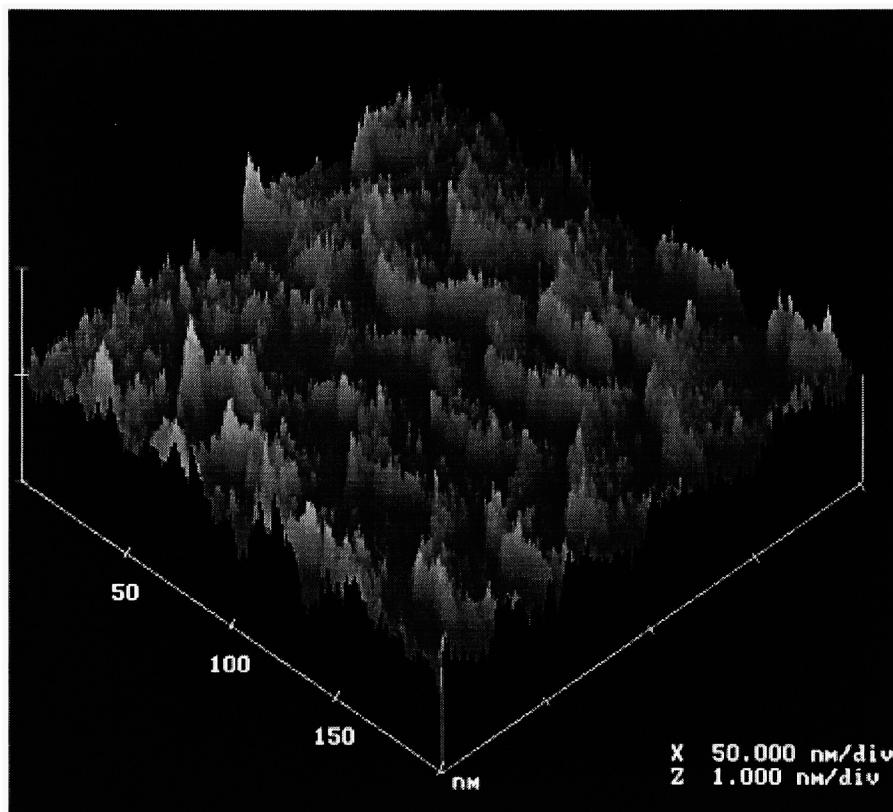
本研究で用いた $\text{SrTiO}_3(001)$ 面の RHEED 観察像については Kawasaki らにより既に報告されている [36, 37]。pH を調節した NH_3 -HF 緩衝液で処理を行った $\text{SrTiO}_3(001)$ 面には分子層ステップだけが存在し、完全に平坦なものであることが原子間力顕微鏡の観察からも明らかとされている。その RHEED 観察像はスポット状のものである。このような処理をされた SrTiO_3 は市販されており、本研究でも基板として用いたものである。

本研究では SrTiO_3 基板表面ではストリーク状のものが観察されており、これは基板を加熱したために何らかの原因で表面で原子の移動、または離脱が起こったためと考えられる。それに対して SrRuO_3 表面で明瞭なスポットパターンの観察は薄膜の成長により分子層レベルで平坦な表面が現れていることを示している。また、RHEED回折強度の測定も行ったが成長中の周期的な変化は測定されなかった。これについては後ほど考察を行う。

実際の表面の形状を調べるためにはSTM像の観察が有効である。基板である SrTiO_3 は絶縁体であるためSTM像の観察は不可能であり、薄膜表面に対してのみ観察を行った。図(3-3)(a)に $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ のSTM観察像を示す。ステップ間には $0.4\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の非常に広い完全に平坦なテラスが現れており、RHEED像で観察での結果と矛盾しない。図(3-3)(b)は異なる部分の $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ のSTM観察像であり、ステップが等間隔に並んでいることが分かる。その高さは約 0.4 nm であり単分子ステップである。



(a)



(b)

図 (3-3) (a) SrRuO_3 200-UCT 薄膜の $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の STM 観察像。step の高さは約 $0.4\ \text{nm}$ でありペロブスカイトの 1 unit に対応する。それ以外の部分は完全に平坦である。(b) $200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm}$ の STM 観察図像。1 unit に対応する step が等間隔に並んで観察されている。

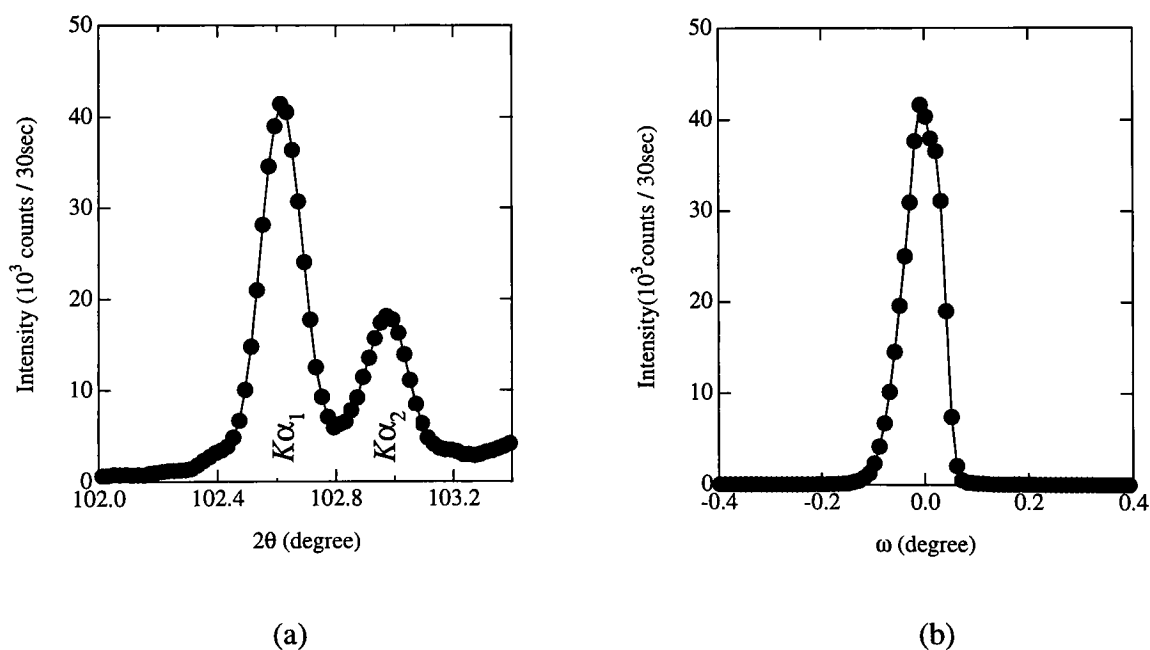
ここで薄膜の一般的な成長機構を考える。薄膜の成長機構は基板温度、基板周囲の気体の圧力、成膜速度等様々な条件の影響を多大に受ける。平坦な表面を持つ薄膜の成長様式として望ましいとされているのは二次元核生成型またはFrank-van der Merwe (FM) 型とよばれる様式である[49]。二次元核生成型成長ではまず表面に単分子からなる核が生成し、そこから面内方向に薄膜が成長していく。二次元核生成型成長が起こるかどうかは一般に基板および薄膜それぞれの表面エネルギー、基板と薄膜間の界面エネルギーの考慮が必要であるが、それらを予め調べることは困難である。反応性蒸着法を用いた酸化物薄膜の成長でも二次元核生成型成長の存在が明らかになっているが、半導体と比較して比較的高温が必要とされる傾向がある。二次元核生成型成長に特徴的なことは成長中のRHEED回折強度に周期的な振動が現れることである[47]。振動の1周期は1分子層の形成に対応することが多い。二次元核生成型成長ではランダムな位置で初期の核生成が行われる。成長途中で被覆率が1/2の時に表面の凹凸が最も大きくなり、表面の乱れに対応して回折強度が弱くなると考えられる。被覆率が1になると表面の平坦さは回復し回折強度は強くなる。理想的な二次元核生成型成長ではある層の形成の完了後に次の薄膜生成が行われるため、RHEED強度は完全に回復するはずである。しかし実際には層の形成の完了以前に次の層の成長が始まりそれに伴いRHEEDの強度および振幅は減少していく。

本研究での SrRuO_3 においては原子レベルで非常に平坦な表面が観察されているにもかかわらずRHEED強度の振動は観察されなかった。STMの観察結果からは二次元的な薄膜の成長が起こっていることは明らかである。これは核生成の機構がランダムな核生成後の面内への薄膜成長というタイプの一般的な二次元核生成型と異なるためだと考えられる。STM観察の結果も含め考えられることはランダムな核生成は起こらずにステップ端を核として薄膜が成長するステップフロー型の成長が起こっているという事である。

分子層ステップの間に全く凹凸のない完全なテラスだけが存在する完全表面へのステップフロー成長は以下のようなものである[50]。各ステップ間の平均距離を l 、表面に付着した分子の平均拡散距離を λ とする。表面で新たに核生成を起こすことに比較して既に存在するステップの周りに成長する方がエネルギー的に安定である。これは表面積がなるべく小さい方が自由エネルギーを小さくするためである。したがって $\lambda > l$ であれば表面を動き回っている分子はステップに到達した時点で自由エネルギーが極小となるため、薄膜成長は各ステップ端を核として起こる。また $\lambda < l$ であれば分子はステップまでに行き着くことができない。そこでまずランダムな位置での核生成が起こり、その後に核を中心に薄膜成長が起こると考えることができる。 λ は温度の関数であり高温で大きくなるため、ある温度で二次元核生成型からステップフロー型成長へのクロスオーバーが起こっていると考えられる。ステップフロー型成長ではステップ端を中心として成長が進むために薄膜成長後も表面の形状は分子層ステップと完全に平坦なテラスだけである。したがって常に表面の形状は変化しないためにRHEED回折強

度に振動は見えてこなくなる。ここでは SrRuO_3 の STM 観察像には step 端以外に結晶の成長核となるような構造は確認されていない。したがってステップフロー型成長が起こっていると考ええることで SrRuO_3 の成長中の RHEED 回折強度に振動が出ない理由を説明することができる。

得られた薄膜に対して 2θ - θ 回折計を用いて XRD 測定を行い、単相であることの確認を行った。異なる結晶構造や別配向している結晶からのピークは確認されなかったが、 SrRuO_3 からのピークは基板である SrTiO_3 からの $d=0.3905\text{ nm}$ に対応するピークが非常に大きいために隠れてしまい、薄膜の構造を正確に見積もることは困難であった。そこで四軸回折計を用いて精密な測定を行うことにした。また 2θ - θ 回折計回折計を用いた XRD 測定では X 線の散乱ベクトルが膜面に垂直に向いているため、面に垂直方向への格子定数しか測定することはできないが、四軸回折計を用いることで面内の格子定数を測定することが可能となる。バルクの SrRuO_3 は GdFeO_3 型の結晶構造を持つが [20]、後述するように薄膜にすることで正方晶へ結晶格子が変化していると考えられるため、 c 軸が膜面に垂直な正方晶であると仮定して指数付けを行った。まず、(004) 回折ピークに対する 2θ - θ scan、 ω scan の XRD 測定結果をそれぞれ図(3-4)(a), (b)に示す。



図(3-4) SrRuO_3 の (004) 回折点に対する XRD 測定結果。(a) 2θ - θ scan 測定結果。 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の二つのピークに分裂していることが分かる。高角に向かうバックグラウンドの上昇は基板の (004) 反射の影響である。 $K\alpha_1$ のピーク位置、半値幅はそれぞれ 102.6168° 、 0.17127° である。(b) ω scan 測定結果。ピークは $K\alpha_1$ による反射であり、ピークは一つしか現れていない。

2θ - θ scanには $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のそれぞれのシャープなピークが明瞭に分離して現れている。 $K\alpha_1$ ピークのピーク位置は 2θ - θ scan、 ω scanに対してそれぞれ 102.6168° 、 51.2574° となった。また 2θ - θ scanでの半値幅は $K\alpha_1$ ピークで 0.17127° である。XRDは逆格子点の測定を意味しており、ピークがシャープであることは実空間での結晶粒子サイズが大きいことを意味している。ここではX線の散乱方向が c^* 軸方向なので膜の成長方向の粒子サイズ ξ を次のScherrerの式から導くことができる。

$$\xi = 2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \times \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (3.2)$$

ここで λ 、 $\Delta(2\theta)$ 、 2θ はそれぞれ入射X線の波長である 0.154050 nm 、回折ピークの半値幅 0.17127° 、 $K\alpha_1$ 回折ピークの中心角 102.6168° に対応する。式(3.2)より見積もられた粒子サイズは 77.49 nm となる。膜厚の 80 nm と結晶の成長方向への粒子サイズがほぼ等しいことは膜の成長方向に粒界は入っていないことを意味する。

ω scanでは逆格子空間で原点から同心円上に(101)面内で ω 軸の回転を行った。 ω scanでもピークは明瞭であり薄膜以外からのピークは観測されていない。 ω scanからは近似的に膜面内の情報を得られることになる。ここでは単一のピークが得られているため、面内の方向に対して双晶はないと考えることができる。ここでも半値幅は 0.08629° と非常に小さいものであり、面内方向に対する粒子サイズも十分に大きくなっていると考えられる。実際、§3.3で後述するように電気伝導率から求めた伝導電子の平均自由行程も非常に大きい。これは面内方向の粒子サイズが大きいために粒界での散乱は非常に少ないことを示唆している。

バルクの SrRuO_3 は斜方晶の対称性を持ち、 a 、 b 、 c の各軸方向に対する格子定数は互いに異なっている。(004)ピークの ω scan結果は双晶の存在を否定しており、したがってもし薄膜がバルクと同じ結晶の対称性を持つと仮定した場合、面内方向で格子定数に異方性があり、しかもそれが薄膜全体にわたっていることになる。実際にはそのような現象は考えられず、結晶構造が変化している可能性がある。そこでより詳しい面内の結晶格子の情報を得るために(204)ピークに対するX線回折を行った。この測定では ϕ 角を回転させ、X線散乱ベクトルが c 軸から 26.8° 回転させた状態を保ちながら 2θ - θ scanの測定を進めていった。

図(3-5)に(204)ピークに対する 2θ - θ scan、 ω scanの結果を示す。やはり 2θ - θ scanには $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ にピークの分裂が見える。 $K\alpha_1$ ピークの中心位置は 121.991° である。また、 ω scanには薄膜からのピークの低角側に比較的小さなピークが見えるがこれは基板に用いた SrRuO_3 の(204)ピークである。

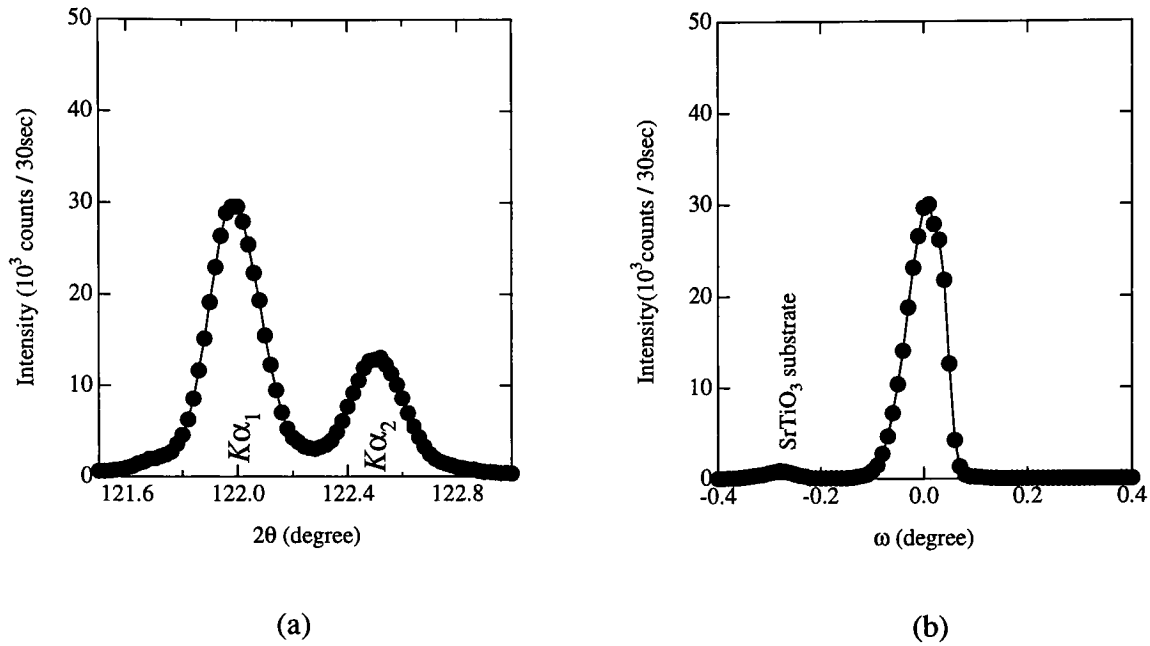


図 (3-5) SrRuO₃ の (204) 回折点に対する XRD 測定結果。(a) 2θ-θ scan 測定結果。Kα₁ のピーク位置は 121.991° である。(b) ω scan 測定結果。定格での弱い反射は基板によるものである。

Bragg の式を用いることで、(004) ピークおよび (204) ピークに対して結晶面間隔はそれぞれ $d_{004}=0.098684$ nm、 $d_{204}=0.088071$ nm と求められる。ここで以下の式を用いることにより薄膜の面内格子定数 d_{\parallel} 、および面直の格子定数 d_{\perp} を求めることができる。

$$(4/d_{\perp})^2 = (1/d_{004})^2 \quad (3.3)$$

$$(2/d_{\parallel})^2 + (4/d_{\perp})^2 = (1/d_{204})^2 \quad (3.4)$$

実際に得られた格子定数をバルクの SrRuO₃、SrTiO₃ の格子定数と比較したものが表(3-1)である。

ここで 200-UCT 薄膜の d_{\parallel} は 0.3905 nm であり、SrTiO₃ と全く同一の格子定数を持っていることが分かる。したがって 200-UCT 薄膜の格子定数はバルクの値より縮むことで界面で基板に結晶格子を整合させていることが分かる。基板は立方晶であるため表面では結晶は正方格子を組んでいる。その結果、SrRuO₃ も d_{\parallel} が等方的となり結晶の対称性が正方晶へと変化していると考えられる。一方、面に垂直方向の格子定数 d_{\perp} はバ

ルクの平均値より大きくなっている。これは SrRuO_3 結晶格子の単位体積を保つために d_{\perp} の増大が起こっていると考えerことで説明できる。

一般に十分に薄い薄膜では、膜の格子定数が基板結晶の格子定数に一致しなくても膜の格子が弾性的に歪むことにより面内の格子定数を一致させて成長することができる。歪みエネルギーは膜の成長と共に増大する。ある一定の膜厚で転位が導入され、本来の格子定数を取り戻すことで歪みエネルギーが解放される。このとき導入される転位をミスフィット転位と呼び、転位は界面もしくは薄膜中に導入される。半導体や酸化物では界面にミスフィット転位が導入されることが多いのに対し、金属薄膜では薄膜中に導入されることが多い[51]。これは結晶を組むための原子間力の種類によるものと考えられる。酸化物や半導体結晶は金属に比べてより長距離秩序を保って結晶を組もうとする。転位の起こる最小の膜厚を臨界膜厚というが、その算出法には幾つかのモデルがある[52-54]。いずれのモデルにおいても転位が起こらない場合の薄膜中に蓄積されている歪みエネルギーと、転位が起こった場合の界面での結晶の不整合による界面エネルギーの大小で臨界膜厚が決まる。転位は界面で起こるとされている。しかしながら実際に観測される例では臨界膜厚は薄膜成長温度に大きく左右される。したがってミスフィット転移が入っている状態と入っていない状態との間にはエネルギー障壁が存在するために、転位を起こすには障壁を乗り越える必要があると考えられている。

	Lattice parameters (nm)	Averaged lattice parameters in cubic system (nm)	Specific Volume (cubic nm)
200-UCT SrRuO_3 film on $\text{SrTiO}_3(001)$	$d_{//}=0.3905$ $d_{\perp}=0.3947$	$d_0=0.3918(9)$	$V=0.06018(7)$
SrRuO_3 single crystal	$a=0.55304(1)$ $b=0.55670(1)$ $c=0.78446(2)$	$d_0=0.39231(1)$	$V=0.060379(7)$
SrTiO_3 single crystal	$d_0=0.3905$		$V=0.05954(7)$

表 (3-1) XRD 測定結果から得られた 200-UCT SrRuO_3 薄膜の格子定数をバルクの SrRuO_3 、 SrTiO_3 の格子定数[20]と比較したもの。

本研究では膜厚が80 nmと大きいにもかかわらずミスフィット転位は観測されなかった。*Eom* らはミスカットした $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上では 200 nm と非常に大きな膜厚をもつ試料でもミスフィット転位は観測されなかったと報告している[55]。これほど大きな臨界膜厚は一部の非常に格子定数の整合性の良い SiGe/Si 系や GaInP/GaAs 系の半導体で報告されているだけである[56-58]。 SrRuO_3 の歪みエネルギーや転位が導入された後の界面エネルギーが分からないため定量的な議論はできない。しかしながら比較的厚い薄膜に対してもミスフィット転位が起こらない原因としてやはり格子定数の整合性の良さが挙げられる。バルクの SrRuO_3 、 SrTiO_3 のそれぞれの格子を立方晶としたときの平均の格子定数はそれぞれ 0.3923 nm、0.3905 nm である[20]。格子のミスマッチは $(d_{\text{SrRuO}_3} - d_{\text{SrTiO}_3})/d_{\text{SrRuO}_3}$ と定義すると 0.45% と見積もられる。このようにミスマッチが十分に小さいため $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上の SrRuO_3 薄膜にはミスフィット転位は容易には起こらないと結論づけられる。

RHEED、STM の結果から 200-UCT 薄膜はステップフロー成長しており、その表面は分子レベルで平坦であることが分かった。また XRD 実験結果より結晶構造は薄膜全体にわたって均一であることが分かった。双晶やミスフィット転位等の不均一性を全く持っていないと思われる。結晶構造は c 軸方向に伸びた正方晶であり、一軸異方的な構造を持っていると思われる。結晶構造は電子軌道を通し、結晶磁気異方性として磁気異方性に多大な影響を及ぼすことが知られている。このことは後述する磁気測定の結果を考える上で重要な情報である。

§3.2 磁気特性

作製された 200-UCT 薄膜の磁氣的性質を調べるために SQUID による磁化測定を行った。測定は一定温度での磁化の磁場依存性、一定磁場中での磁化の温度依存性の両方について行った。図(3-6)に磁化の温度変化を示す。磁場は膜面に垂直に印可した。これは後述するように磁化容易軸が膜面に垂直であることを考慮したためである。磁場は 0.01 T であり、温度を下げながら測定を行った。磁場は十分小さいものであり、磁気転移はぼやけずにシャープな転移を観測することできた。観測された T_c は 153 ± 1 K となった。現在までに報告された SrRuO_3 の T_c はバルクの試料で 160 K 程度であり[18, 59]、本研究で作製した 200-UCT 薄膜の T_c はやや低いものであった。薄膜の試料は T_c がやや低めに報告されている場合が多く、*Eom* らは彼らの作製した SrRuO_3 薄膜の T_c は 140 K であるとしている[55]。この若干の T_c の低下の原因として試料の結晶性の問題も考えられるが、本研究では非常に高品質の薄膜を作製しているためになんらかの原子の欠損や他原子への置換が 10 K 近くの T_c の降下を起こしているとは考えにくい。考慮すべき問題として薄膜の結晶構造が基板からの影響でバルクのものと変わって点がある。

Neumeier らはバルク試料の SrRuO_3 に静水圧をかけ、 T_c に対して $-5.7 \pm 0.2 \text{ K/GPa}$ の圧

力効果を観測している[60]。この実験では圧力は等圧的にかけられており、また格子定数の圧力に対する変化もわからないため本研究との単純な比較はできない。しかしながら薄膜での結晶構造のバルク試料からの変化が T_c に対して影響を及ぼしているものと考えられる。

次に図(3-7)に磁化の温度変化を示す。 $H//a$ 、 $H//c$ の両方向に1 Tの磁場を印可しながら冷却過程で測定した。磁化は印可磁場と同一の方向に対して計測しており、それぞれ $M_{//}$ 、 M_{\perp} と表現する。プロットされた二つの曲線を比較すると $M_{//}$ が M_{\perp} に対して顕著に小さくなっていることがわかる。この現象は図(3-8)で示すように5 Kでのヒステリシスカーブにも現れている。 $M_{//}$ は $H=5.5$ Tで $1.1 \mu_B/\text{Ru}$ 程度であり M_{\perp} の $1.6\sim 1.7 \mu_B/\text{Ru}$ と比較しても明確に小さい値を持つ。この強い磁気異方性は面内方向に対しては観測されていない。磁場を $[110]$ 方向に印可した場合は $H//a$ に印可した場合とほぼ同一の挙動を示し、大きな面内異方性は観測されなかった。

一般的に強磁性薄膜の磁化容易軸の方向は磁気モーメントの双極子-双極子相互作用による形状効果の影響を受けることが知られている。しかし、その容易軸は面内方向を向き、異方性磁気エネルギーの大きさは数十～数百 Oe の桁である。本研究での垂直

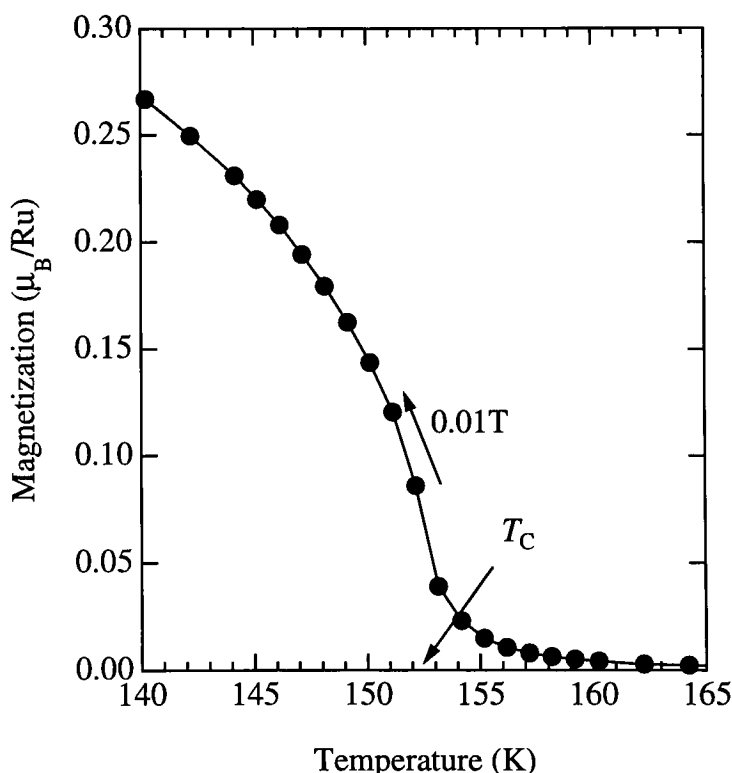
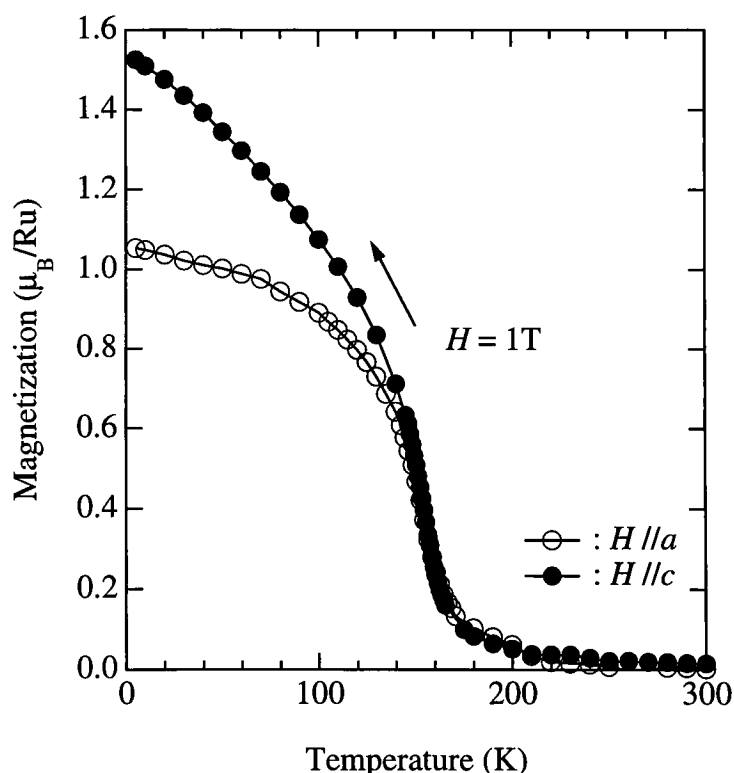


図 (3-6) 磁化の温度依存性。磁場中で冷却を行いながら測定を行った。磁場は強磁性転移をばやけさせないために0.01 Tと小さくした。磁場は膜面に垂直に印可した。

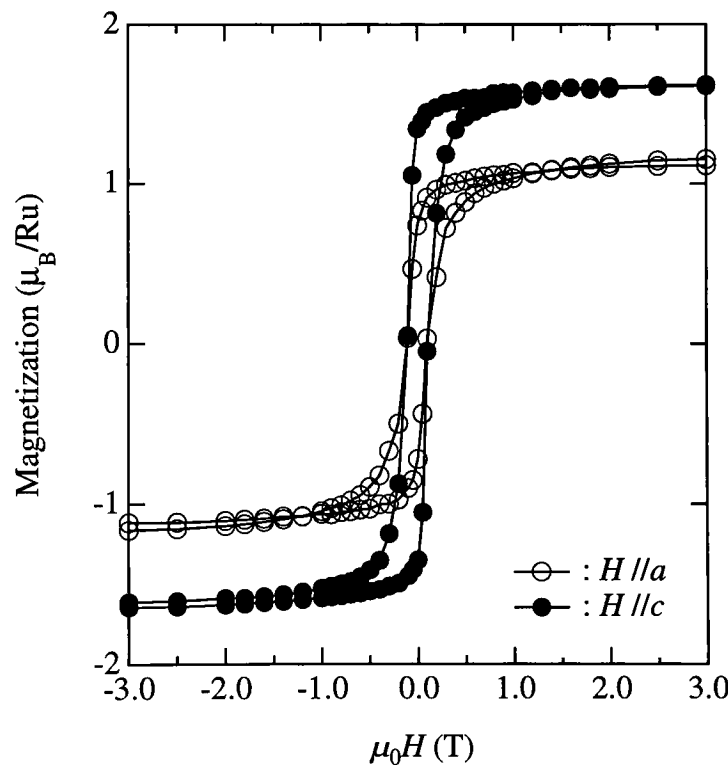
磁気異方性や数T以上にも及ぶ強い結晶磁気異方性エネルギーを説明することはできない。また、Co/Pt人工格子でのCo層の様にPt層との界面の構造により垂直磁気異方性を発生する例もあるが、このような効果もCo層の膜厚が非常に小さい場合に限られている[61]。本研究での200-UCT薄膜の膜厚は大きく、ここではこの強い異方性エネルギーの原因をその他の効果から考える必要がある。ここでバルクの SrRuO_3 の磁気異方性について考えてみる。*Kanbayasi*による単結晶での磁気特性の測定によれば SrRuO_3 の磁化容易軸は結晶を立方晶として考えた場合の $[110]$ 方向であると報告されている[62]。見積もられた結晶磁気異方性エネルギーを示す磁場は約2Tである。これは困難軸である $[100]$ 方向の磁化が容易軸である $[110]$ 方向の磁化と一致する磁場である。また、多結晶試料では磁場に対して様々な容易軸の角度を持った粒子がランダムに並んでいるため、単結晶で観測された異方性エネルギーに等しい磁場で単結晶での磁化容易軸方向へ磁場をかけたときの磁化と一致している。立方晶には六本の同一な $[110]$ 方向が存在しており、本研究のように $[001]$ を膜面に垂直に向けた構造を持つ場合、



図(3-7) $H = 1\text{T}$ での磁化の温度変化。○、●はそれぞれ $M_{//}$ 、 M_{\perp} を表す。測定は磁場中で冷却過程で行った。

[110]、[1 -1 0]の2方向が面内に存在する。したがって磁気異方性エネルギーが2 Tより遙かに大きく、面内で大きな磁気異方性が観測されていないことから、*Kanbayasi*の実験で考えられている磁気異方性を本研究での SrRuO_3 薄膜にはそのまま適用することはできない。

ここで200-UCT薄膜の結晶構造が正方晶の対称性を持つということに注目して一つの仮定を考えてみる。バルクの試料は斜方晶の結晶構造を持っており、薄膜との構造の違いが磁気異方性に影響を及ぼしている可能性を考えることができる。 SrRuO_3 の4d電子の軌道磁気モーメントは結晶場の影響を受け凍結されていると考えられている。これはz軸方向への軌道磁気モーメントの時間平均 $\langle L_z \rangle$ が0であることを意味する。実際にバルク試料での実験では T_c 以上の有効磁気モーメントは $2.84 \mu_B/\text{Ru}$ であり $S=1$ を意味する。これは4個の4d電子が $t_{2g}^{3\uparrow}t_{2g}^{1\downarrow}$ の低スピン配置を持つと考えれば、ほぼ電子スピンによる磁気モーメントのみが磁化に寄与しているものとして説明ができる。しかしながら、4d電子は3d電子と比較して強いスピン-軌道相互作用を持つ。このた

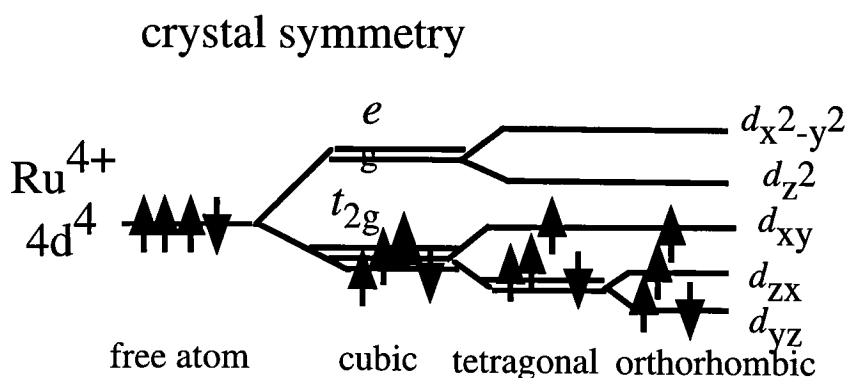


図(3-8) 5 Kでの磁化の磁場依存性。○、●はそれぞれ $M_{//}$ 、 M_{\perp} を表す。膜面に垂直方向の磁化は面内方向に比べて大きくなっていることが分かる。

め磁化として観測できないほどわずかに軌道磁気モーメントが生き残った場合でも、スピン軌道相互作用を通して強い磁気異方性が生じる可能性もある。これは結晶構造が磁気異方性に反映されることを意味する。したがって薄膜とバルクの試料の磁化容易軸方向の違いは結晶構造の違いによるものとして説明が付く。結晶の対称性による t_{2g} のエネルギー準位は図(3-9)に示されるようになる。 Ru^{4+} イオンは RuO_6 八面体の中心に位置する。本研究では200-UCT薄膜は正方晶の対称性を持ち、 c 軸の格子定数が a 、 b 軸の双方より大きくなっていることがXRDの測定から明らかにされている。このような場合には t_{2g} 軌道の三重縮退が解け、 d_{xy} と比較して d_{yz} 、 d_{zx} のエネルギー準位が低くなる。また d_{yz} 、 d_{zx} の両準位のエネルギーは全く等しいため二重縮退は残る。バルク試料は斜方晶であるために縮退は完全に解けており、磁化容易軸方向の違いはこの構造の結晶違いによるもの考えることが可能である。

以上では結晶がバルク的なものであるとして考察を行っている。つまり、膜厚が200-UCTと十分に大きいために磁気特性の観点から見て試料はバルクと同等であり、膜厚が磁氣的性質には影響を与えないとの観点に立っている。実際には膜厚に依存した異方性の違いが観測されており、このことについては第4節でさらに議論を行う。

ここで、5 Kでの M - H カーブでの保持力 H_c に注目する。本研究で観測された H_c は0.2~0.3 Tである。この値はKanbayasiの単結晶のデータにはほぼ等しいものである。今までにいくつかのグループから報告されている薄膜の保持力は2~3 Tと大きいものであったが[32, 33]、良質の試料をつくることにより保持力の低減を行うことができた。これは、本研究の試料にピニング力となりうる結晶粒界などが少ないためと考えられる。



図(3-9) RuO_6 八面体の中心位置にある Ru^{4+} イオンの4つの4d電子のエネルギー準位の模式図。左からそれぞれ結晶場が存在しない場合、立方晶ペロブスカイト、正方晶ペロブスカイト、斜方晶ペロブスカイトのエネルギー準位を示す。

§3.3 磁気抵抗

200-UCT 薄膜の零磁場中の比抵抗 ρ_{xx} の温度依存性の測定を行った。図(3-10)に ρ_{xx} とその温度微分 $d\rho_{xx}/dT$ の温度変化を示す。試料は全測定温度にわたって $d\rho_{xx}/dT > 0$ を示し、金属的な挙動を示した。また、 T_c の152 Kで ρ_{xx} の傾きが急に変わるために、 $d\rho_{xx}/dT$ に非常に鋭いピークが現れている。このような T_c 近傍での SrRuO_3 の振る舞いは既に初期の研究から報告されているものである[17, 34, 60, 63, 64]。定性的には T_c より上では乱雑な方向を向いている磁気モーメントが T_c 以下で磁気秩序を持つために伝導電子の散乱確率が軽減されるためと考えることができる。

ここで低温の ρ_{xx} を図(3-11)に示す。2 Kでの抵抗値を残留抵抗として考えると $2.26 \mu\Omega \text{ cm}$ となる。一般に磁性物質の比抵抗は次式のように表すことができる[65]。

$$\rho_{xx} = \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{phonon}} + \rho_{\text{mag}} \quad (3.5)$$

ここで ρ_{imp} 、 ρ_{phonon} 、 ρ_{mag} はそれぞれ不純物、フォノン、磁気的な不純物による散乱を意味する。磁性不純物を含む非磁性物質の場合は ρ_{mag} は磁性不純物によるスピン依存散乱を意味する。本研究での SrRuO_3 は強磁性体であるために磁性不純物の代わりに SrRuO_3 自身の磁気モーメントによるスピン依存散乱が行われていると考えられる。ここでスピン依存散乱は揺らいでいる磁気モーメントを持つ粒子と伝導電子がスピンを交換しながら散乱されることを意味する。 T_c 以下では磁気モーメントに秩序化が起これ、また十分低温ではスピン波励起も起こらないために、 ρ_{mag} はほぼ0である。またフォノン励起も十分低温では小さいために ρ_{phonon} もほぼ0であり、残留抵抗は温度変化をしない ρ_{imp} のみに依存していると考えることができる。観測された残留抵抗は非常に低い。今までに報告されてきた単結晶試料や薄膜試料のいずれもが $50 \sim 200 \mu\Omega \text{ cm}$ の値を持つことと比較して1~2桁ほど低い値である[31-34]。このことは本研究で作製された試料が不純物をほとんど含まない非常に良質なものであることを意味する。

次に平均自由行程 l を考える。本研究で§3.4で後述するホール効果の測定結果からはキャリア密度 n は130 Kで $1.6 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$ であるとの結果が得られている。これらの値を使えば l は次式から求められる[65]。

$$\begin{aligned} l &= V_F \tau \\ &= \frac{\hbar}{m^*} (3\pi^2 / n)^{1/3} \tau \\ &= \frac{3^{1/3} \pi^{2/3} \hbar}{e^2} \times \frac{1}{n^{2/3} \rho_{xx}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

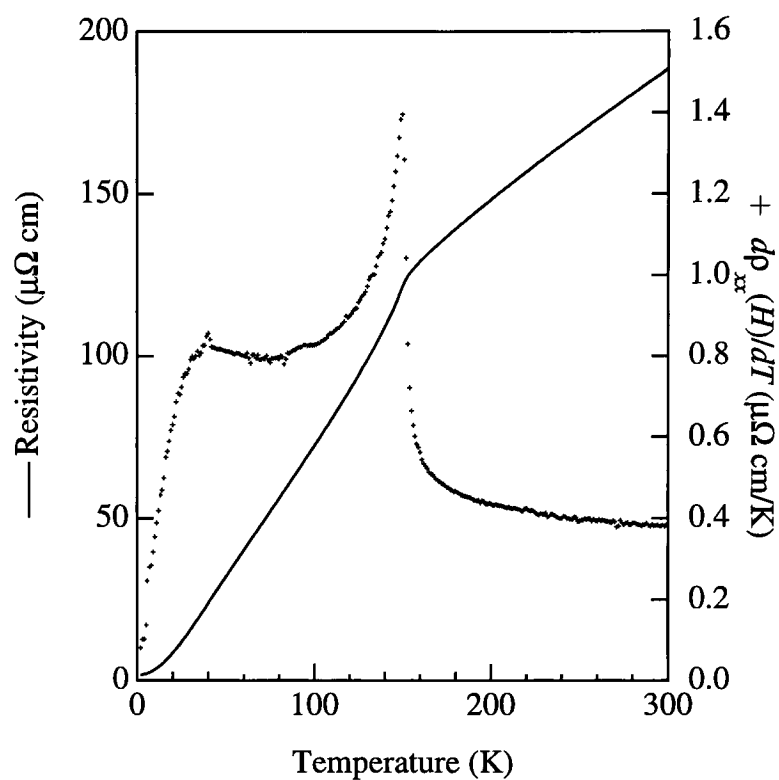


図 (3-10) 零磁場中での比抵抗 ρ_{xx} の温度依存性。+はその温度微分 $d\rho_{xx}/dT$ を表している。

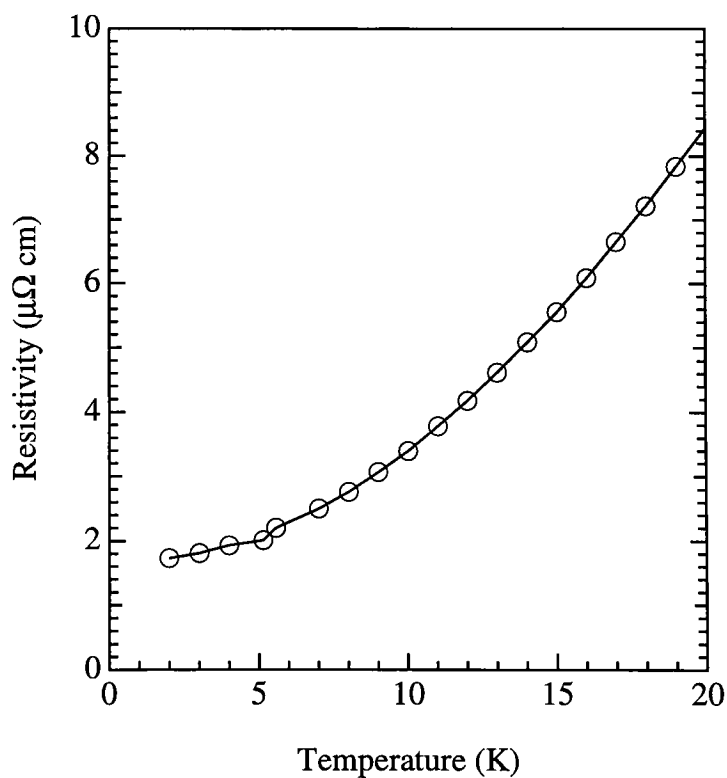
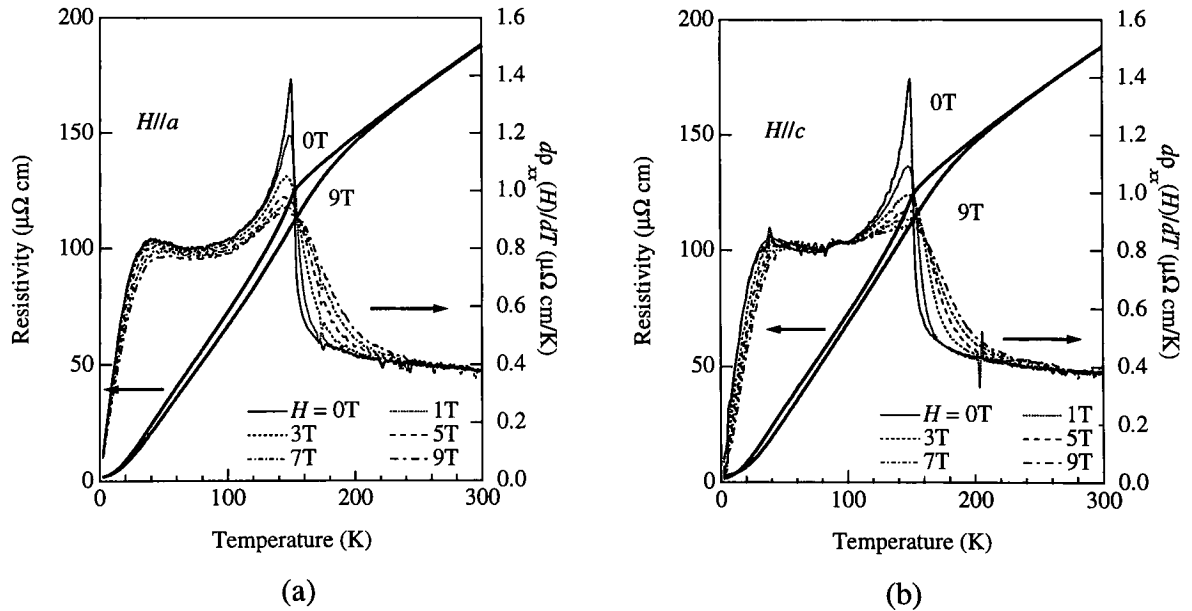


図 (3-11) 低温での ρ_{xx} の拡大図。2 Kでの抵抗値は $2.26 \mu\Omega \text{ cm}$ である。

ここでは $\frac{1}{\rho_{xx}} = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ の関係を使っている。また、 v_F 、 m^* 、 τ はそれぞれフェルミ速度、

キャリアの有効質量、散乱時間である。ここでは $l=89$ nm との計算結果を得ることができた。これはほぼ膜厚と等しい値であり、薄膜の表面から界面まで散乱されずにキャリアが移動できる。輸送現象の観念からみればほぼ二次元の伝導体に近い状態にあると考えることができる。ただしこの計算はあくまでキャリアが一種類でかつフェルミ面が等方的である場合に限られる。残念ながら今までのところ、各バンドの三次元的形状まで考慮された詳細なバンド計算は行われていないため、この点についての考察を行うことはできない。したがって求められた l は各キャリアの平均自由行程の平均値であると考えられる。

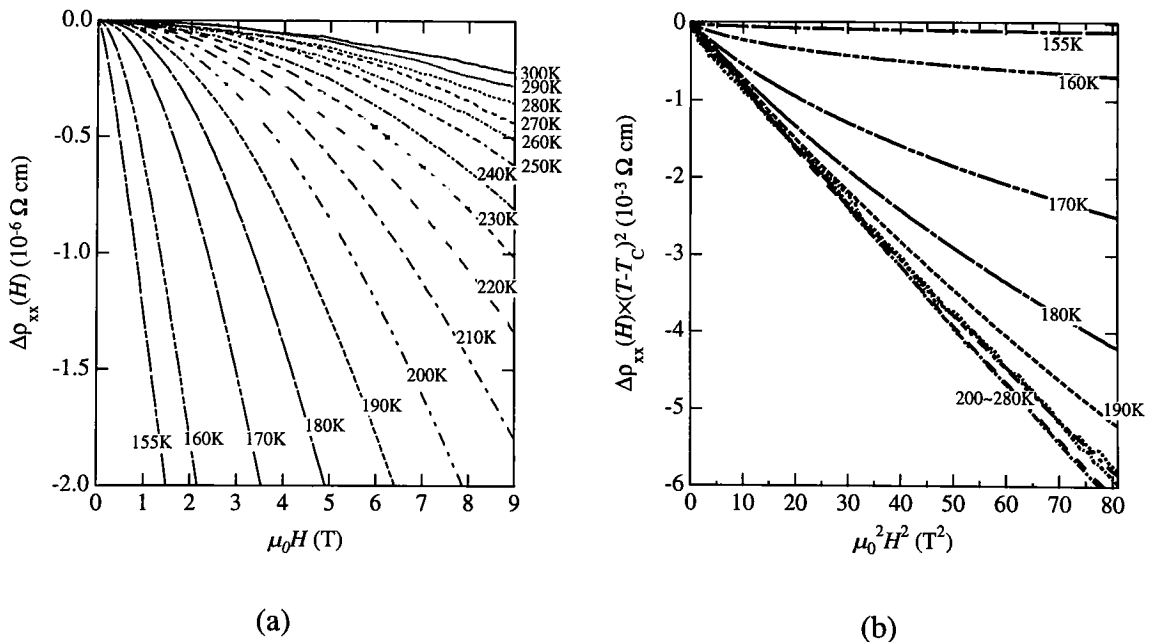
次にスピン依存散乱の温度変化について考える。磁場中での比抵抗 $\rho_{xx}(H)$ を $H=0$ T, 1 T, 3 T, 5 T, 7 T, 9 T に対し縦磁気、横磁気の両方向に対して行った。図(3-12)(a)、(b) にそれぞれ縦磁気抵抗、横磁気抵抗の結果を示す。両測定で $\Delta\rho_{xx}(H)=\rho_{xx}(H)-\rho_{xx}(0)<0$ であり負の磁気抵抗が現れている。負の磁気抵抗は磁場の角度に関わらず現れており、 T_C 付近で大きくなっている。式(3.5)の ρ_{mag} は温度変化する値であり、低温ではスピン波による伝導電子の散乱によるものと考えることができる。温度の上昇に伴って磁気秩序がスピン波により失われ始め、その結果スピン依存散乱も大きくなる。また、 T_C 以



図(3-12) 比抵抗 $\rho_{xx}(H)$ の温度依存性。実線、破線はそれぞれ $H=0$ T、9 T での $\rho_{xx}(H)$ 、0 T、1 T、3 T、5 T、7 T、9 T での $d\rho_{xx}(H)/dT$ を示す。(a) 磁場を a 軸方向に印可した結果。(b) 磁場を c 軸方向に印可した結果。

上では長距離磁気秩序が完全に失われるためにスピン依存散乱も飽和する。磁場がこのスピン依存散乱を抑制するために磁気抵抗が生じるものと考えられる。 T_c 付近では乱雑な方向を向いている磁気モーメントが磁場により最も秩序化しやすい状態にある。これは Curie-Weiss の法則で高温から T_c に向かって磁化が発散していくことに対応する。また、 T_c より低温側ではもともと磁気秩序が起こっており、零磁場でもスピン依存散乱が小さいために磁気抵抗は小さくなる。したがって、定性的には T_c 近傍で磁気抵抗が極大値を持つことは磁場によるスピン依存散乱の抑制が T_c 近傍で最大となることで説明可能である。

ここでスピン依存散乱と磁化の関係について定量的な議論を行うために一定温度での $\rho_{xx}(H)$ の磁場依存性を測定した。磁場と伝導電子が同一の方向を向かない場合、Lorentz力により伝導電子の軌跡が曲がることにより正の磁気抵抗効果が生じることがよく知られている。そこで磁場は縦磁場の方向に対してかけスピン依存散乱の効果のみの計測を試みた。まず測定開始前に 9 T の磁場中冷却を行い、磁場を $9\text{ T} \rightarrow -9\text{ T} \rightarrow 9\text{ T}$ と変化させて磁気抵抗の測定を行った。磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(H)$ を $\Delta\rho_{xx}(H) = \rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)$ として定義し、 T_c 以上の $\Delta\rho_{xx}(H)$ を図(3-13)(a)に示す。負の磁気抵抗が現れていることが分かる。 T_c 以上では磁気秩序がないために磁場を印可していない状態ではスピン依存散乱は飽和状態にあると考えられる。温度を T_c に向かって下げていくことにより磁気モーメント間の相関距離が長くなり、磁場に対して磁気モーメントは一方向に揃いや



図(3-13) (a) T_c 以上の $\Delta\rho_{xx}(H) = \rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)$ の磁場依存性。磁場は a 軸方向に対して印可した。9 T の磁場中冷却後、磁場を $9\text{ T} \rightarrow -9\text{ T} \rightarrow 9\text{ T}$ と変化させながら測定を行った。(b) $\Delta\rho_{xx}(H) \times (T - T_c)^2$ を H^2 に対してプロットしたグラフ。

すくなる。これは磁化の温度変化においてCurie-Weissの法則として表されているものである。スピン依存散乱は磁気モーメントが乱雑な方向に向いていることにより起こる散乱であるため、磁化の大きさ M と密接な関係を持つ。一般的な強磁性金属では次式のように表されることが知られている[66]。

$$\Delta\rho_{xx}(H) \propto -M^2 \quad (3.7)$$

薄膜試料では T_c 以下の磁化は非常に小さく正確な測定が困難であるが、バルクの

SrRuO₃の磁化はCurie-Weiss的な $\frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c}$ という関係を満たすことが既に知られて

いる。ここで C はCurie定数である。したがって、

$$\Delta\rho_{xx}(H) \times (T - T_c)^2 \propto H^2 \quad (3.8)$$

の関係が期待できる。200~280 Kの温度範囲で $\Delta\rho_{xx}(H) \times (T - T_c)^2$ を H^2 に対してプロットしたのが図(3-13)(b)である。 T_c としては152 Kを用いた。磁場が小さい場合、または温度が高い場合には $\Delta\rho_{xx}(H) \times (T - T_c)^2$ は H^2 に対して直線的であり、それぞれの直線は同じ傾きでプロットされていることがわかる。 $H/(T - T_c)$ が大きい場合に直線から $\Delta\rho_{xx}(H) \times (T - T_c)^2$ がずれてくることは磁気モーメントの相関長が十分長くなり、磁化が飽和してくることに対応している。以上のことから T_c 以上のLMRの測定からSrRuO₃薄膜はCurie-Weiss則を満たし、磁場によりスピン依存散乱が減少しているために磁気抵抗が現れているものと考えられる。

次に磁気抵抗における磁場の方向依存性について考える。10 KにおけるLMRとTMRの磁気抵抗率 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}(0)$ を H に対してプロットしたものが図(3-14)である。 T_c 以下では磁化がヒステリシスを持つことに伴い、磁気抵抗にもヒステリシスが観測されている。これは秩序状態にある磁気モーメントも有限温度ではスピン波が存在するために磁気秩序の時間的、空間的な揺らぎが生じるのに対して、磁場の存在が磁気モーメントを一方向に向けさせるためにスピン波が抑えられてスピン依存散乱が減少することに対応すると考えられる。LMRに関しては $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}(0)$ には9 Tまで負の磁気抵抗が現れている。それとは対照的にTMRでは2 T近傍で磁気抵抗の符号が負から正に変わっていることがわかる。

磁気抵抗に磁場の角度依存性が現れているためにこの正の磁気抵抗は磁場と伝導電子がLorentz力により直接相互作用を起こしているためのものと考えられる。その模式図を図(3-15)に示す。このLorentz力は電子の軌跡を曲げ、有効平均自由行程の減少を導く。その結果、抵抗の増大が生じる。磁気抵抗は次式のように示される[66]。

$$\Delta\rho_{xx}(H) \approx \rho_{xx}(0) \times \left(\frac{l}{\gamma_L} \right)^2 \approx \rho_{xx}(0) \times (\omega_c \tau)^2 \quad (3.9)$$

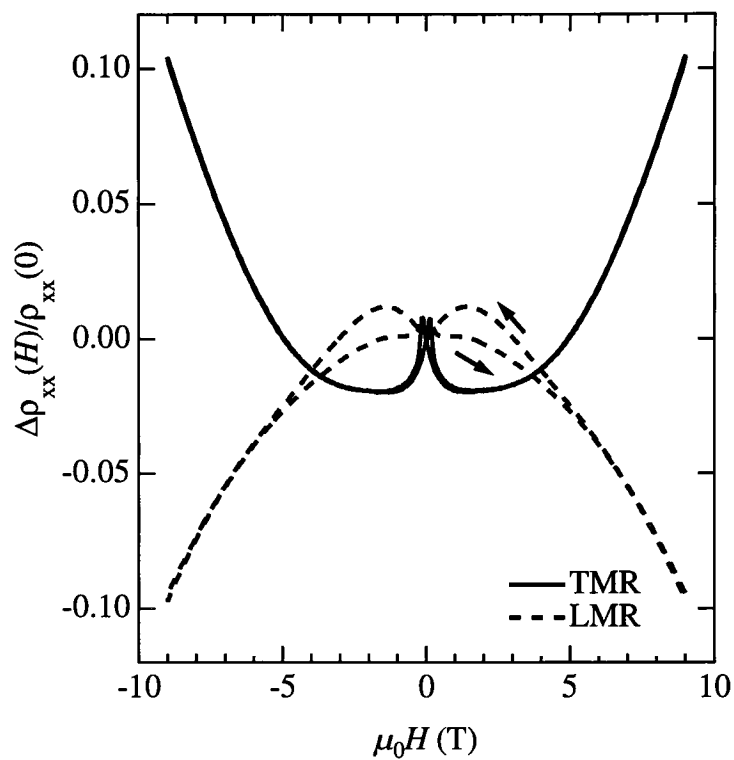


図 (3-14) 10 Kにおける LMR と TMR の磁気抵抗率 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}(0)$ の磁場依存性。実線、破線はそれぞれ横磁気抵抗、縦磁気抵抗を示す。

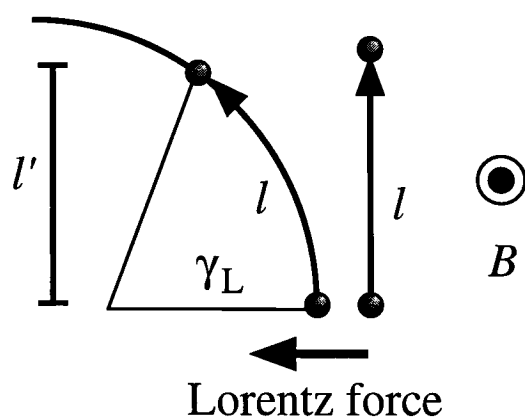


図 (3-15) 磁場による電子の軌跡の変化の模式図。 l 、 γ_L はそれぞれ平均自由行程、Larmor 半径である。電子には磁場による Lorentz 力で横向き力が加わり、その軌跡を変える。このため自由行程は実質的に減少し l' となる。

ここで γ_L 、 ω_c はそれぞれ Larmor 半径、cyclotron 周波数である。 $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}(0)$ は H^2 に対して比例的な関係にあることになる。10 K、5 Tでの値に注目してみる。磁気抵抗には負の磁気抵抗と正の磁気抵抗の両方が観測されているが、負の磁気抵抗は高磁場ではほぼ飽和すると考えることができる。したがって、 $\Delta\rho_{xx}(5\text{ T})/\rho_{xx}(0)$ の Lorentz 力による負の磁気抵抗の成分はおよそ 0.05 程度と考えられる。ここで $\gamma_L = m^*v_F/eH$ の関係を用いると計算より求められる Larmor 半径は 900 nm である。また式 (3. 6) を用いれば 10 Kでの平均自由行程は 45 nm である。従って式 (3. 9) を用いて計算された $\Delta\rho_{xx}(H)/\rho_{xx}(0)$ は 0.0025 となる。これは実際に観測された値よりおよそ 1/20 程度に小さい。ここで

$$\frac{l}{\gamma_L} = \frac{H}{ne\rho_{xx}} \quad (3. 10)$$

の関係があるために、計算過程で用いられているパラメーターは抵抗値、およびキャリアー密度のみである。したがってパラメーターへの依存度は小さいものと考えられる。現実の物質ではキャリアーが2種類以上存在する場合や伝導電子の散乱時間に異方性がある場合には量子効果のために大きな正の磁気抵抗が現れることが知られている[66]。実際に本研究でも §3. 4 で示すようにホール抵抗から求められたキャリアー密

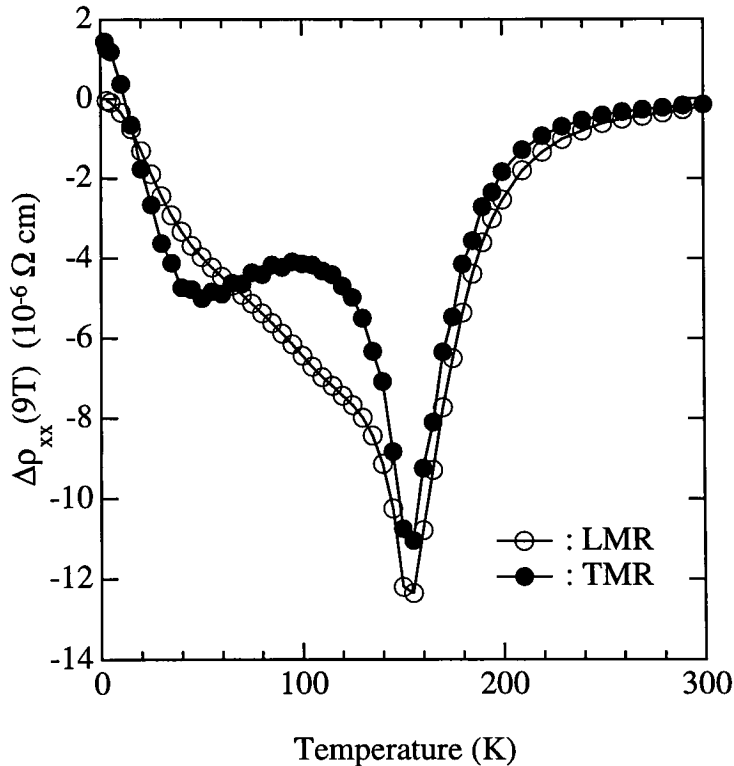


図 (3-16) $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ の温度依存性。測定は 9 T の磁場中冷却後、測定温度で磁場を 0 T に下げ抵抗の測定を行った。○、● はそれぞれ縦磁気抵抗、横磁気抵抗を示す。

度は温度変化を示すために、キャリアーは2種類以上存在するものと考えられ、量子効果による大きな正の磁気抵抗が現れているものと考えられる。

次に $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ の温度依存性を図(3-16)に示す。測定はまず室温から9 Tの磁場中冷却を測定温度まで行って $\rho_{xx}(9\text{ T})$ を測定した後に磁場を0 Tにして $\rho_{xx}(0)$ を測定した。測定はLMRとTMRの両方に対して行った。LMRの $\Delta\rho_{xx}(H)$ は T_c で極小値を持つ。 T_c 以上では帯磁率に対応して $\Delta\rho_{xx}(H)$ が温度変化することは既に確かめている。また T_c 以下では温度の増大とともにスピンの波も増大する。このため磁場によるスピン波の抑制がより容易となり $\Delta\rho_{xx}(H)$ の絶対値が大きくなると考えられる。一方、 T_c 以上でTMRの $\Delta\rho_{xx}(H)$ はLMRより正の側にシフトしている。これは10 Kでの磁気抵抗で観測されたように、Lorentz力による正の磁気抵抗成分がスピン依存散乱による負の磁気抵抗に加わっているためと思われる。一方で T_c 以下では50 K付近になだらかな正のピークがあることがわかる。LMRにはこのような異常は観測されていなかった。この原因としては磁化で観測された強い垂直磁気異方性の存在が考えられる。磁化の測定では5 Tであったが、おそらく9 Tでもこの強い異方性は残っており、磁気抵抗に影響を与えているものと考えられる。

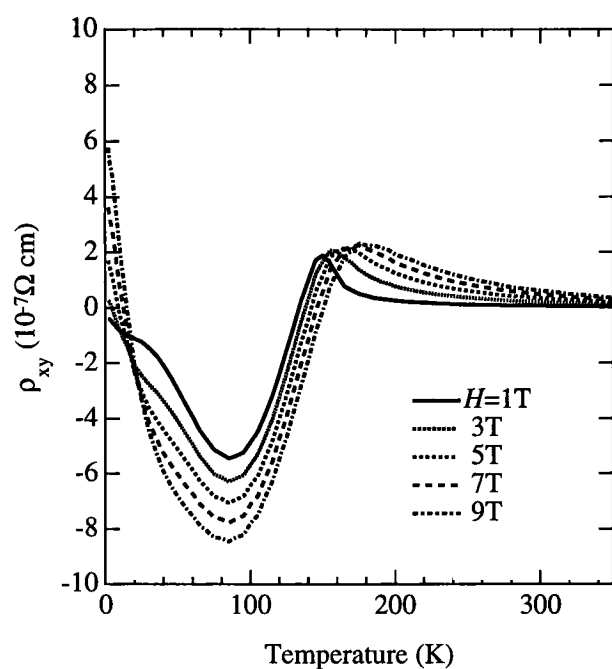
§3.4 ホール効果

200-UCT薄膜のホール効果の測定を行った。 SrRuO_3 は強磁性体であり T_c 以下でヒステリシスの存在が確認されている。したがって試料の反転によるホール効果の測定ではヒステリシスの効果が入ってしまい、低磁場での正確な測定ができない。このためまず9 Tの磁場中で測定温度まで冷却を行い、磁場を9 Tから-9 Tまで変化させてホール効果の測定を行った。次に試料を反転させた状態で同様の測定を行って平均化を行った。図(3-17)に $H=1\text{ T}, 3\text{ T}, 5\text{ T}, 7\text{ T}, 9\text{ T}$ のホール比抵抗 $\rho_{xy}(H)$ の温度変化を示す。ここでは $\rho_{xy}(H)$ が低温では磁場に対して比例関係にないことがわかる。 $\rho_{xy}(H)$ は複雑な温度変化を示し、 T_c 以上ではCurie-Weiss的な温度変化を示しながら正の値を持つが、温度の減少とともに符号を反転させ80 K付近で極小値を持つ。さらに低温では符号を反転させ正の値を持つ。ホール係数 R_H の温度変化をプロットしたものが図(3-18)である。ホール係数は通常の金属と同様に次式のように定義した。

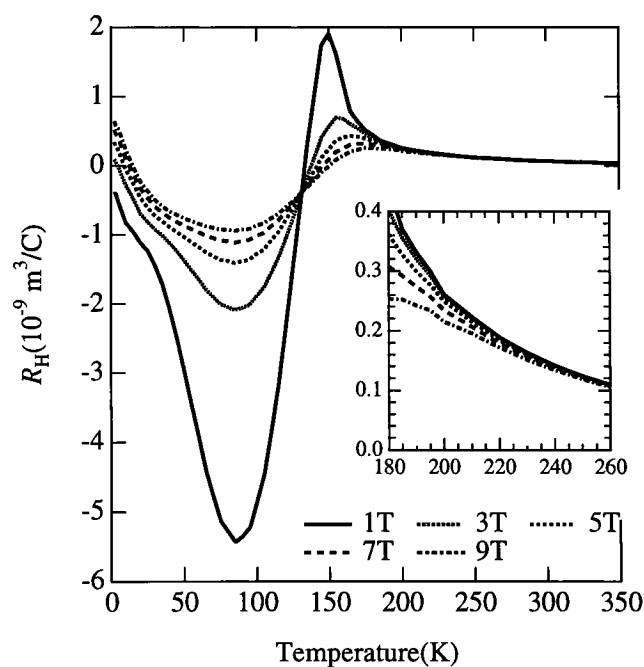
$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{H} \quad (3.11)$$

ホール定数の結果からは200 K以上の温度では9 Tの磁場まで $\rho_{xy}(H)$ が磁場に比例することがわかる。200 K以上でもさらに高磁場では磁場に比例しない可能性が大きく、一般的な金属のホール抵抗の理論が SrRuO_3 に対して適用できないことは明らかである。

ここで強磁性体のホール効果を解釈するためにEHE（異常ホール効果）理論を用いる[67-69]。EHE理論ではホール抵抗は次式の様に通常の磁場に比例する正常ホール抵抗と磁化 M に比例する異常ホール抵抗の和として表される。



図(3-17) $H=1\text{ T}$ 、 3 T 、 5 T 、 7 T 、 9 T の ρ_{xy} の温度依存性。測定は測定温度まで 9 T の磁場中冷却後、 9 T から -9 T まで変化させて行った。測定は試料を反転させて二回行い、磁気抵抗の成分を取り除いている。

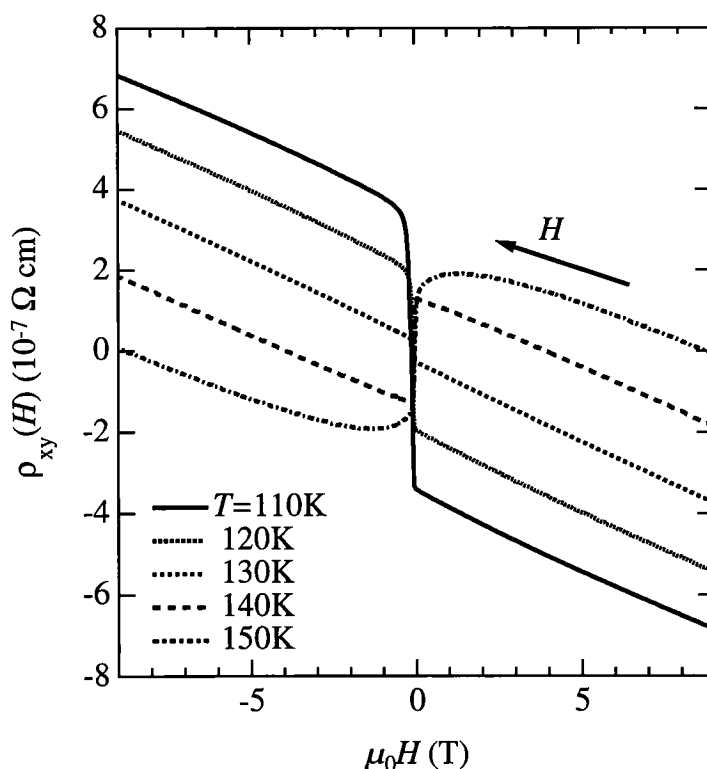


図(3-18) $H=1\text{ T}$ 、 3 T 、 5 T 、 7 T 、 9 T のホール係数 R_H の温度依存性。磁場によって R_H の値が変化していることが分かる。 inset: 150 K 以上のプロット。

$$\rho_{xy}(H) = R_0 H + R_S M \quad (3.12)$$

ここで R_0 、 R_S はそれぞれ正常ホール係数、異常ホール係数である。磁化に比例する第2項の異常ホール抵抗を ρ_{xy}^M と表す。

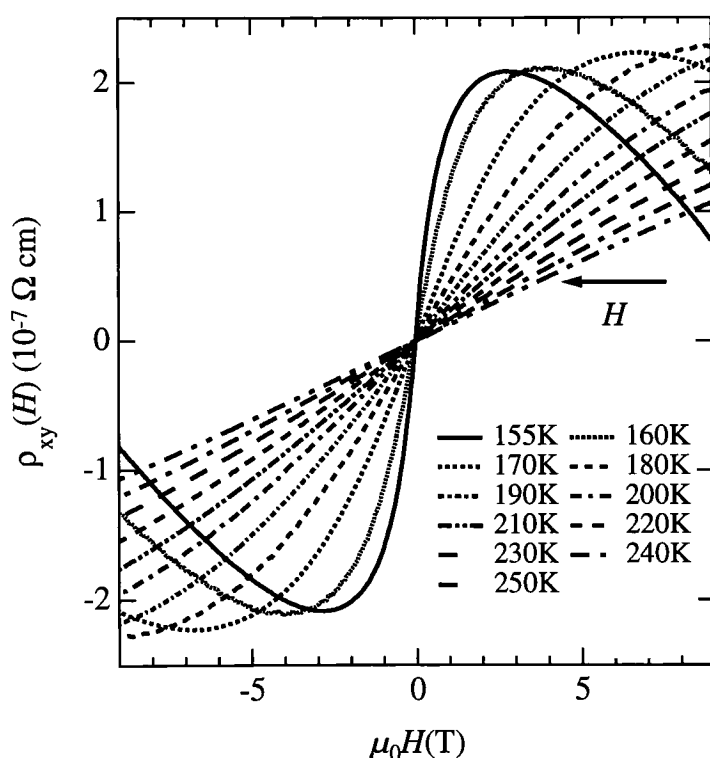
正常ホール効果は磁場により電子の軌跡が曲がることにより生じるものであり、通常の物質に見られるものである。これに対して異常ホール効果は強磁性体や磁性不純物を含む金属などの磁気モーメントを持つ物質に特有の現象である。これはスピン依存散乱を起こしたあとの伝導電子が散乱前の電子の方向に対してある一定の傾きを持つ場合にそのエネルギーが低くなり、結果として左右非対称の散乱が起こることから生じる。このため散乱後の電子は散乱前の本来の進行方向に対して傾いた方向に動き出し、異常ホール抵抗を生む。したがって本研究での SrRuO_3 のホール抵抗には異常項 ρ_{xy}^M が加わるためにホール定数に磁場依存性が現れると考えられる。そこで磁化とホール抵抗の関係を調べるために様々な温度でのホール抵抗の磁場依存性を測定した。 T_c 以下の温度での測定結果を図(3-19)に示す。



図(3-19) 110 K~150 Kでの ρ_{xy} の磁場依存性。測定は室温から9 Tの磁場中冷却後に行った。低磁場での急激な ρ_{xy} の変化は磁化の反転によるものである。

ここで $H=0.2 \sim 0.3$ T でホール抵抗に現れる大きな変化は磁化の反転によるものである。したがってこの部分が ρ_{xy}^M によるものと考えられる。また T_c 以下では磁気モーメントが秩序化しており ρ_{xy}^M は低磁場で容易に飽和している。このため高磁場でのホール抵抗の傾きが正常ホール係数 R_0 であると考えられる。ここで正常ホール係数 R_0 が負であることからこの温度では電子タイプのキャリアがホールタイプよりも優勢であると考えられる。このように T_c 以下では R_0 、 R_s の決定が比較的容易であるの対し、 T_c 以上では図(3-20)に示すように磁場に対する $\rho_{xy}(H)$ の振る舞いが複雑であるために R_0 、 R_s の分離は困難となる。

ここで §3.6 の縦磁気抵抗の結果とホール抵抗の結果を比較してみる。図(3-18)では 180 K の $\rho_{xy}(H)$ は $H=3$ T 付近で磁場との関係が直線的でなくなっていることがわかる。したがって 3 T でスピン依存散乱が飽和しており異常項も飽和しているため意味している。また、図(3-13)(b)の LMR の測定でも 180 K では $\Delta\rho_{xx}(H)$ は $H=3$ T 以上では H^2 に比例しなくなっている。したがってこの事実はスピン依存散乱が LMR の原因となっていることを改めて示唆している。また、以上の結果からホール係数が 200 K 以上で

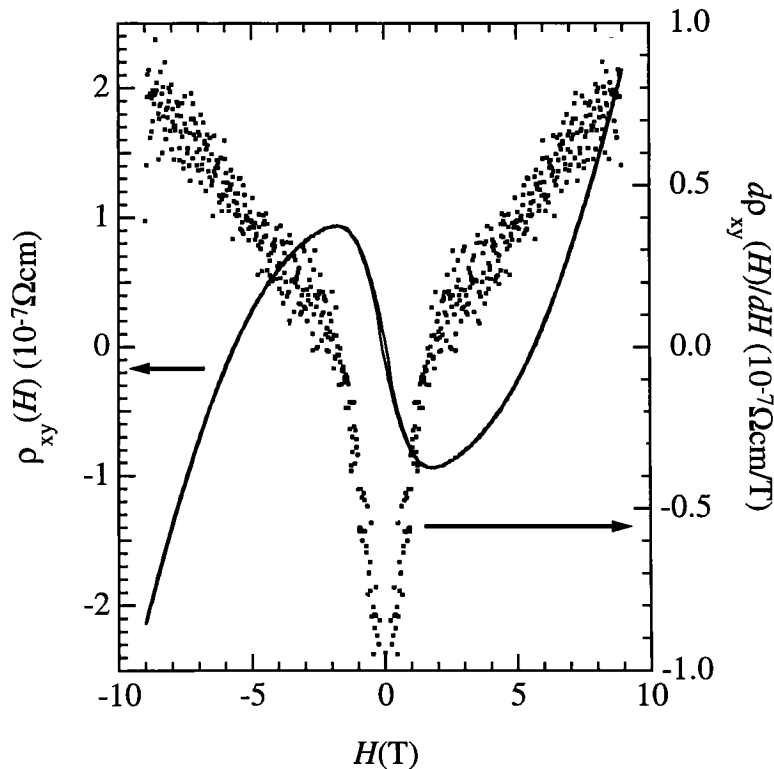


図(3-20) 155 K~240 K での ρ_{xy} の磁場依存性。測定は室温から 9 T の磁場中冷却後に行った。

磁場に対して直線的になるのは ρ_{xy}^M が観測されなくなるためではなく、 ρ_{xy}^M は磁化に比例しているが、高温、低磁場では磁化が磁場に比例するためであると解釈できる。

また図(3-20)では T_c 以上でも155~170 Kの温度域では $\rho_{xy}(H)$ の傾きが高磁場で正から負へと変化している。この正から負へと $\rho_{xy}(H)$ が変化する磁場は温度が高くなるにつれて高磁場側へと変化していく。SrRuO₃がCurie-Weiss則に従う磁化を持ち、低磁場、高温で磁化が磁場に比例することが磁気抵抗の結果からわかっている。また T_c に近い温度域では高磁場中で磁化はほぼ飽和する。したがって ρ_{xy}^M も低磁場では磁場に比例した値を持つものの高磁場では飽和しておりある一定値を持っていると考えられる。それに対して正常項は高磁場でも磁場に比例するため飽和しない。したがって T_c 以上では R_s が正、 R_0 が負であると考えられる。

次に図(3-21)に10 Kでの $\rho_{xy}(H)$ と $d\rho_{xy}(H)/dH$ の磁場依存性を示す。ここで $\rho_{xy}(H)$ は9 Tの高磁場中でも飽和せず、 $H=2\sim 3$ Tで $d\rho_{xy}(H)/dH$ の傾きに変化が現れていることがわかる。より高磁場では $d\rho_{xy}(H)/dH$ の傾きが直線になっていることから $\rho_{xy}(H)$ は次式のように示すことができる。



図(3-21) 10 Kでの $\rho_{xy}(H)$ と $d\rho_{xy}(H)/dH$ の磁場依存性。実線、点はそれぞれ $\rho_{xy}(H)$ と $d\rho_{xy}(H)/dH$ を示す。室温から9 Tの磁場中で10 Kまで冷却を行ったあとに測定を行った。

$$\rho_{xy}(H) = R_0 H + R_S M + CH^2 \quad (3.13)$$

ここで C は定数である。この式の左側は式 (3.12) に磁場に比例する第三項を加えたものである。この現象の意味することは以下のようなものである。高磁場では異常項の成分は相対的に小さくなるためここでは議論を単純化するために異常ホール効果は考えずに正常ホール効果だけを考える。ホール抵抗は磁場により電子の軌跡が曲げられるために生じる。図 (3-22) に示すような弱い磁場の極限では

$$E_y = \omega_c \tau E_x$$

$$j_x = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*} E_x \quad (3.14)$$

である。 E 、 j はそれぞれ電場、電流を表す。ここで ω_c は式 (3.9) での磁気抵抗の解析で用いられた cyclotron 周波数と同一のものである。磁場 H は電流方向の x 方向には影響を及ぼさず、もともとの電流方向に垂直な y 方向にのみ新たな電場を生じさせる。これがホール効果であり、ホール定数は

$$R = \frac{E_y}{H j_x} = \frac{e H}{m^*} \frac{\tau E_x m^*}{n_e e^2 \tau H E_x} = \frac{1}{n_e e} \quad (3.15)$$

と計算される。

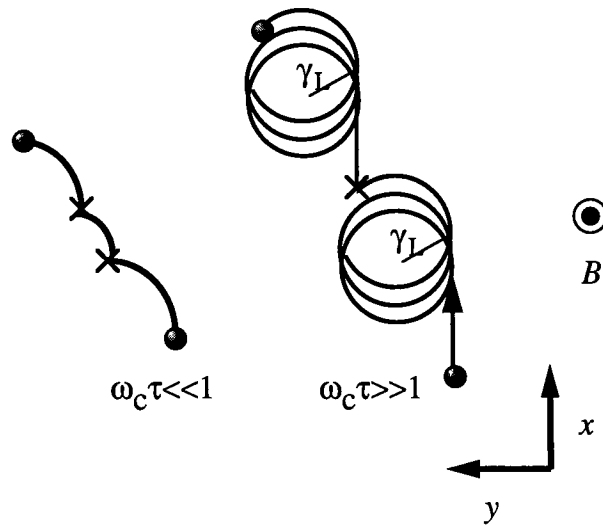


図 (3-22) 磁場の伝導電子に対する影響を模式的に示した図。 \times で電子の散乱が起こると考える。磁場が弱い極限にある $\omega_c \tau \ll 1$ では電子は Lorentz 力により軌道を変えられていくが、磁場が強い極限 $\omega_c \tau \gg 1$ になると散乱されずに cyclotron 振動を始める。

しかしながらこのような通常のホール効果が起こるためには電子の散乱時間 τ が短くなければならず、 $\omega_c \tau < 1$ の条件が満たされる必要がある。これは、電子が磁場により1回転する間に必ず散乱が起こっている状態を意味している。ところが $\omega_c \tau > 1$ の強磁場の極限では電子の散乱時間が十分に長くなっているために電子が一周する間に散乱が起こらない。このため電子は cyclotron 振動を始め、ホール効果はもはや弱磁場でのホール抵抗とは異なるものとなる。本研究での図(3-21)では伝導電子の散乱時間が十分に長くなり、 $H=3\text{ T}$ ではもはや $\omega_c \tau < 1$ の条件を満たさなくなっていることを意味している。ここで $d\rho_{xy}(H)/dH$ と H の傾きからホール抵抗の H^2 に比例する部分を計算した。その結果を利用して R_0 と R_s を求めたところその値はそれぞれ $-1.51 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ 、 $2.67 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{m}/\text{T}$ となった。このような低温でのホール抵抗の振る舞いは高純度の Fe の単結晶にも見られている[70]。しかしながら 3 T という磁場は $\omega_c \tau \sim 1$ の条件を満たすにはあまりにも小さい。式(3.9)で求められる $\omega_c \tau$ はわずか 0.03 である。これは本来式(3.15)が一種類のキャリアしか考慮しておらず、 SrRuO_3 で考えられるような何種類かのキャリアが予想される系には適用できないことを意味している。

続いて R_0 の温度変化について考察を行う。 $T_c < T < 170\text{ K}$ では R_0 は負、 R_s が正であることが高磁場での $\rho_{xy}(H)$ の傾きよりわかっている。 170 K 以上でも測定された R_0 は見かけのホール係数 $R_H = \rho_{xy}(H)/H$ よりも正にシフトした値を持つと予想される。しかしながら T_c 以上では R_s がかなりの高磁場でも飽和しないために R_0 、 R_s は正確に分離することが困難である。 T_c 以下では R_0 、 R_s の分離は容易である。図(3-23)に R_0 、 R_s の温度変化を示す。 130 K では $R_0 = -3.8 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ であり、キャリア密度 n は $1.6 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$ と計算できる。この値は SrRuO_3 1 分子あたりに1個の電気伝導を担う電子が存在すると仮定したときの値にほぼ等しい。 R_0 は複雑な温度変化を示している。 5 K 以下では正の値を持ち、温度の上昇と共に符号を反転させ、 40 K で $-7 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ の極小値を持った後に正の値に近づく。複雑な温度変化は SrRuO_3 が何種類かのキャリアを持ち、その中にはホールと電子の両方のキャリアが含まれることを示している。 R_0 の温度変化より各キャリアのホール移動度 μ_{xy} の温度変化がそれぞれ異なっており、電子-フォノン散乱と電子-電子散乱の両方が電子の散乱に寄与しているものと考えられる[65]。

ここで Seebeck 係数との比較を考える。バルクの $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ には既に Seebeck 係数 S の測定が *Katano* らによってされている[71]。彼らは S は Sr 濃度に関係なく、測定された 50 K 以上の全温度範囲で正であり、ホール型キャリアが電気伝導を担っていると報告している。したがって本研究での SrRuO_3 の様に電子型キャリアが優勢であるとの報告とは反対の結果となっている。しかしながらこの結果は本研究の結果と矛盾するものではない。まず本研究でのように二つ以上のキャリアが存在が予想される場合には測定される R_0 と S はそれぞれのキャリアからの寄与が混成したものとなる。電子とホールが一種類づつ存在する場合には以下のように示すことができる[65]。

$$S = (\sigma_e S_e + \sigma_h S_h) / (\sigma_e + \sigma_h) \quad (3.16)$$

$$R_0 = (\sigma_e^2 S_e + \sigma_h^2 S_h) / (\sigma_e + \sigma_h)^2 \quad (3.17)$$

ここで σ_e 、 σ_h は電子、ホールそれぞれの伝導度である。したがって R_0 、 S は異なる温度変化を示すこととなる。その他の問題として緩和時間が熱伝導と電気伝導で異なるという点がある。自由電子モデルでは電場によりフェルミ球の中心が逆格子空間の原点から次第にずれ始め、電子全体としては電場の反対方向に向かって運動している電子の割合が増えるために電流が流れる。電子散乱のない状態では電場 E をかけはじめて t 秒後にはフェルミ球の中心位置は次のように表される。

$$k(t) - k(0) = -eEt/h \quad (3.18)$$

このまま散乱のない状態では電流は加速度的に増大していくことになるが、実際には散乱が起こるために

$$\delta k = -eE\tau/h \quad (3.19)$$

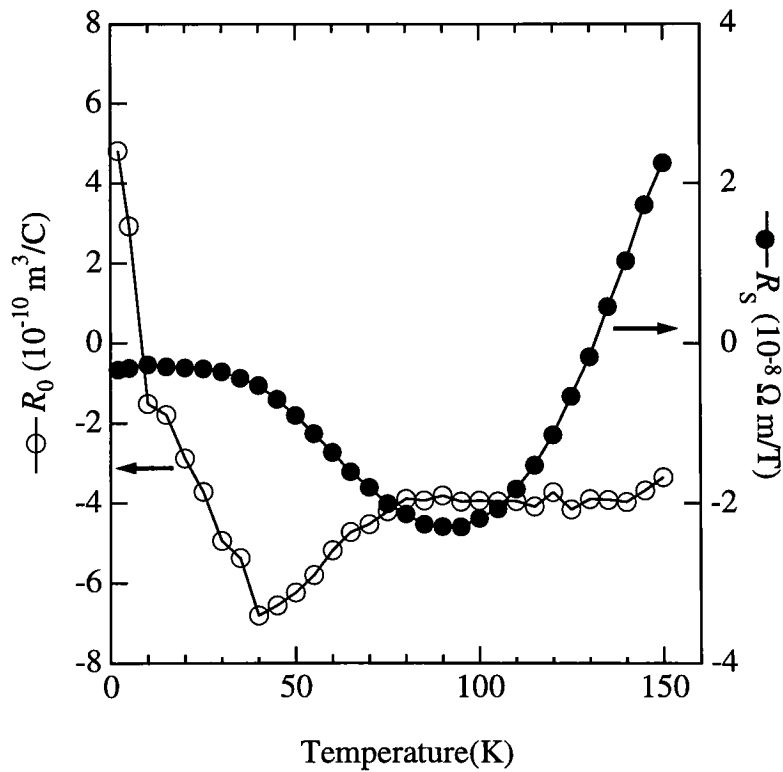


図 (3-23) ホール定数の正常項 R_0 と異常項 R_s の T_c 以下の温度依存性。○と●はそれぞれ R_0 、 R_s を示す。

となったところで定常状態となる。 τ は平均の散乱時間である。ホール抵抗における散乱ではフェルミ面上にある伝導電子は散乱後にはフェルミ面の反対側に位置する。したがってここで有効な散乱は運動エネルギーがほぼ保存された状態で運動方向を反転させる弾性散乱となる。一方でSeebeck効果では温度の勾配により生じる電場を計測する。ここでは温度勾配が存在するためにフェルミ面の電子の移動方向側はぼけている。ここでの電子散乱ではフェルミ面直上に励起された電子が散乱後にフェルミ面のすぐ下の占有されていない状態に落ち込むことが許される。この場合の散乱ベクトルは小さく、散乱の前後でエネルギーが保存されていない非弾性散乱が許される。したがって異なる散乱機構がHall効果とSeebeck効果に対して存在するために、各キャリアのSeebeck効果とHall効果に対する寄与の大きさの割合が異なり、異なる結果を与えたと考えられる。両者の測定結果では低温から高温へと温度を上げるにしたがって正に向かっていくことは共通していた。このため、低温で電子タイプのキャリアが優勢であるものの、高温ではホールタイプのキャリアのモビリティが大きくなり優勢になっていくことは間違いないものと考えられる。

最後に、ホール抵抗への異常項の寄与の温度変化について考える。図(3-23)では、温度を上げることで130Kを境に R_S の符号は負から正へと変化している。この R_S の温度変化を説明するには2つ以上の項の R_S への寄与を考えなければならない。EHE理論によると、 R_S はともにスピン軌道相互作用に起因する二つの項の和として以下のように記述される[67, 68]。

$$R_S = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2 \quad (3.20)$$

第一項はスキュー散乱項と呼ばれ抵抗に比例する項であり、第二項はサイドジャンプ項とよばれ抵抗の二乗に比例する項である。したがって抵抗の小さい低温ではスキュー散乱が優勢であり、高温では抵抗が増大してくるために ρ_{xx}^2 に比例するサイドジャンプ散乱が優勢となってくる。

ここでスキュー散乱は伝導電子が磁性不純物等に散乱される場合、そのスピン磁気モーメントと伝導電子の軌道磁気モーメントがスピン軌道相互作用を起こすために生じる。片方側に散乱される方がエネルギー的に低くなるために、散乱確率がもう一方側に向かって散乱されるより高くなる。したがってスキュー散乱は電子の運動に横向きの速度を加え、電子の軌跡を元々の方向から傾けることになる。それに対してサイドジャンプ散乱は量子効果によるもので、電子の運動の方向は変えずに電子の位置を横向きにずらす効果である。量子効果によるものにはサイドジャンプ散乱の他にもバックワードジャンプ散乱やフォワードジャンプ散乱も存在するが、ホール抵抗にあらわな形では出てこない。SrRuO₃ではホール抵抗異常項の温度変化から、スキュー散乱、サイドジャンプ散乱の符号はそれぞれ負、正であることがわかる。

式(3.20)が正しければ R_S/ρ_{xx} は ρ_{xx} に対して比例の関係にならなければならない、その傾きが a となる。しかし実際の測定では図(3-24)で示されるようにそのような関係は示さ

れていない。これはスキュー散乱とサイドジャンプ散乱の散乱のタイプに対する感度の違いとして考えることができる。スキュー散乱はサイドジャンプ散乱に比べ散乱ポテンシャルや伝導電子のモビリティに対して敏感である。スキュー散乱では各散乱でのスピン軌道相互作用による磁場が外部磁場に対して加えられる。加えられる磁場 $H_{s.o.}$ は次式で表される。

$$H_{s.o.} = \lambda_{s.o.} (k \times S) V(r) \quad (3.21)$$

ここでは k 、 $\lambda_{s.o.}$ 、 $V(r)$ はそれぞれフェルミ速度、スピン軌道相互作用定数、散乱ポテンシャルである。一方サイドジャンプ散乱では横方向の移動 Δy は以下のように示される。

$$\Delta y = -\lambda_{s.o.} S_z k_x \quad (3.22)$$

Δy は $V(r)$ の大きさが原子レベルである限りその大きさによらない。その結果、スキュー散乱の ρ_{xx} は磁気モーメントによるスピン依存散乱だけであるが、サイドジャンプ散乱の ρ_{xx} にはフォノン散乱や、電子相関による散乱、不純物散乱が含まれることになる。式 (3.20) の ρ_{xx} は第一項と第二項で全く同じものではないということになる。

したがって以上の議論よりスキュー散乱とサイドジャンプ散乱の定量的な議論は難しいものの、定性的には SrRuO_3 の異常ホール効果の温度変化は解釈できるものと考えられる。

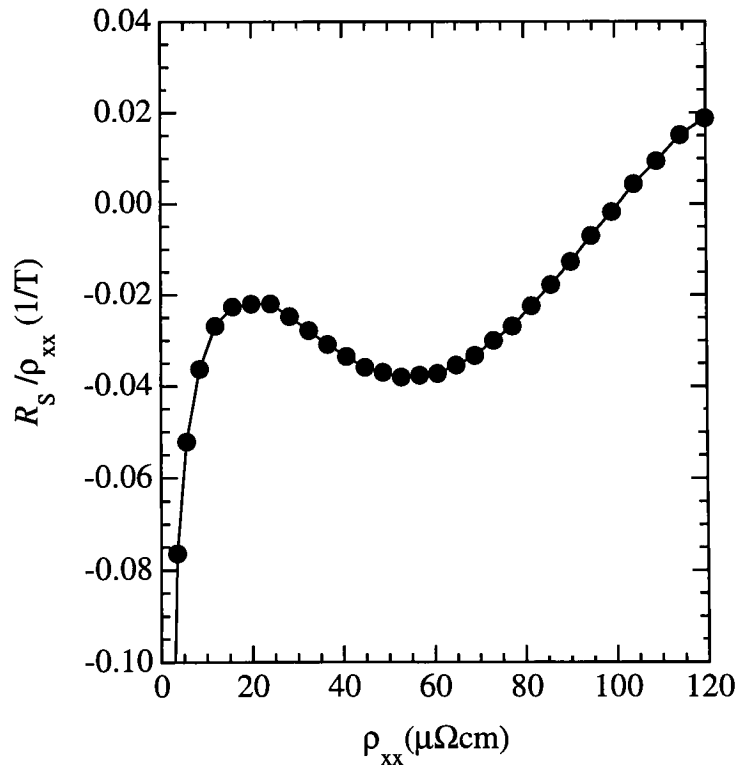


図 (3-24) R_s / ρ_{xx} を ρ_{xx} に対してプロットした図。

第4章 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子

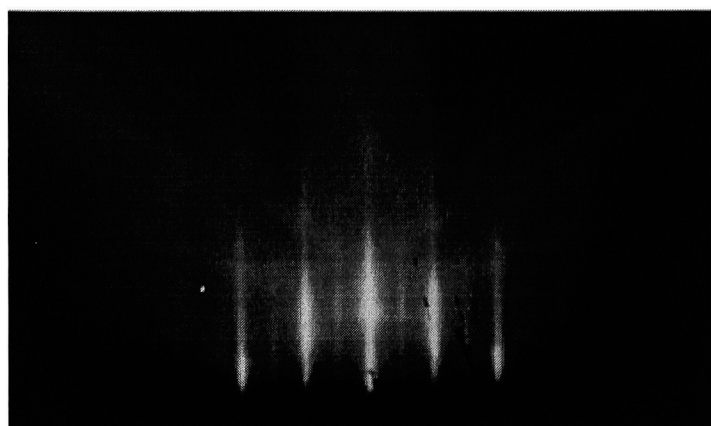
§4.1 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の作製とその構造

SrRuO_3 の磁性に構造の低次元化がどのような影響を及ぼすかを考えるため $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の作製を行った。本研究で作製した人工格子は $[\text{SrTiO}_3\ 5\text{-UCT} / \text{SrRuO}_3\ n\text{-UCT}]_m$ であり、 $n\text{-UCT}$ 人工格子と表記する。積層の繰り返し回数 m は $n=1, 2$ および $n>3$ に対してそれぞれ 10、20 とした。 SrTiO_3 層の厚さは 5-UCT (約 2nm) で統一しており SrRuO_3 層の厚さだけを変化させている。ここでスペーサーレイヤーとして SrTiO_3 を選んだ理由には SrRuO_3 と SrTiO_3 が共にペロブスカイト型の構造を持ち、両結晶間の格子ミスマッチが 0.45% と非常に小さい点、弱い反磁性以外の磁性を持たない点がある。また、基板には 200-UCT の薄膜の場合と同様に $\text{SrTiO}_3(001)$ 面を使用している。したがってスペーサーレイヤーにも SrTiO_3 を用いることで SrRuO_3 の結晶構造は 200-UCT の薄膜の場合と変わらないことが期待される。この場合、200-UCT 薄膜を厚い極限の試料と考えて人工格子と比較することができる。

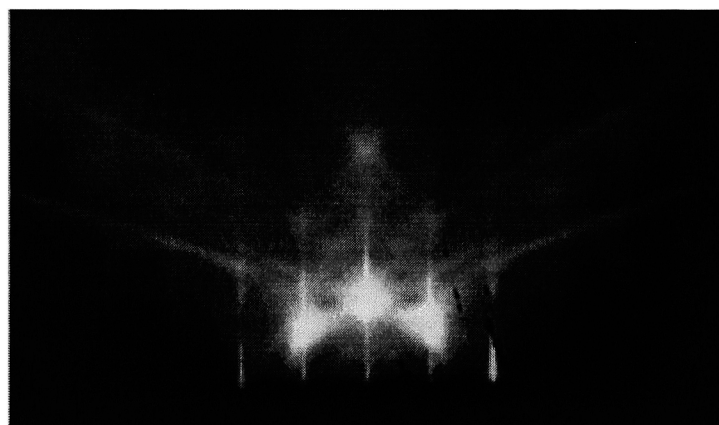
人工格子の作製中に RHEED のその場観察を行った。例として図(4-1)に 3-UCT 人工格子における 9枚目の SrRuO_3 層と 10枚目の SrTiO_3 層の成長直後の RHEED 観察像を示す。また比較として人工格子で用いた基板の蒸着前の RHEED 像も同時に示す。200-UCT 薄膜の場合と同様に電子線の方法は基板の (100) とした。それぞれの RHEED 像には同一位置にピークが現れた。これは 200-UCT 薄膜の結果と同様であり、薄膜の結晶構造は面内方向に対して基板と等しいと考えることができる。すなわち、 SrRuO_3 、 SrTiO_3 両層は界面で結晶方位関係を保ったままエピタキシャル成長を起こしている事を意味している。しかしながら位置関係は同一であるものの、それぞれの回折点の形状は細部において異なっている。 SrTiO_3 層の回折点がストリーク状であるのに対して SrRuO_3 像は、よりシャープなスポット状の回折像を見せている。この事実は前章で述べたように SrRuO_3 の $\text{SrTiO}_3(001)$ 上への成長様式は基本的にステップフロー型であるためであると考えられる。したがって SrRuO_3 層の表面は SrTiO_3 の表面と比較してより平坦であると考えられる。

そこで RHEED の回折強度の測定を薄膜成長中に行った。 SrRuO_3 層の成長中には RHEED 強度に振動は全く観察されないのに対して SrTiO_3 層では成長中に明瞭な振動が見られた。 SrTiO_3 層成長中の RHEED 強度の時間変化を図(4-2)に示す。このことは SrTiO_3 が二次元核生成型の薄膜成長を行うことを明白に示している。後述する人工格子成長後の XRD の測定より人工格子の周期を求めることができ、RHEED の振動の周期はペロブスカイト 1unit-cell に対応することが分かった。

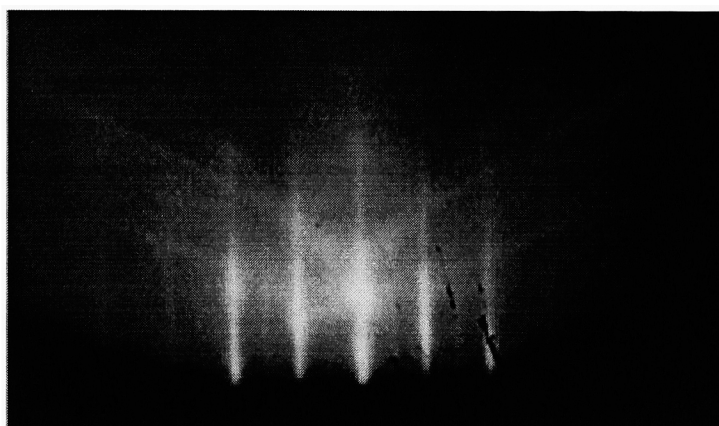
ここで SrRuO_3 がステップフロー成長を起こす条件を考察する。 SrRuO_3 がある程度積層された状態では表面には広いテラスとその周囲のステップだけが存在する。§3.1で



(a)

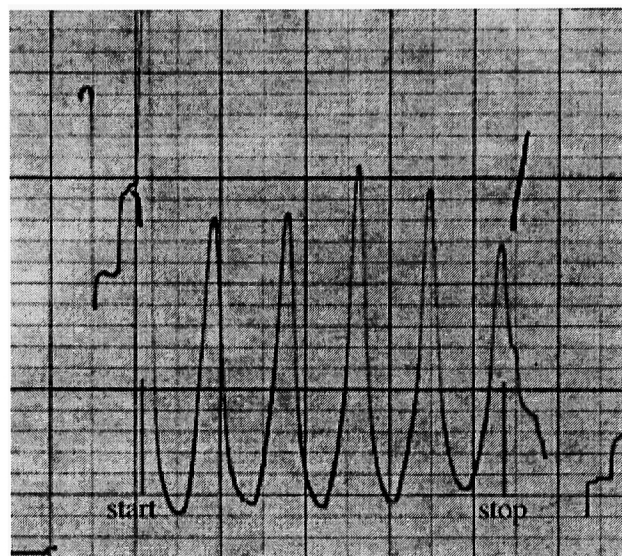


(b)



(c)

図(4-1) 3-UCT 人工格子の RHEED の観察結果。(a) $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板表面。酸素雰囲気中 500°C に加熱して撮影した。(b) 3-UCT 人工格子の 9 回目の SrRuO_3 層の観察結果。(c) 10 回目の SrTiO_3 層の RHEED 像。



図(4-2) SrTiO₃層成長中のRHEEDの回折強度の時間変化。SrTiO₃層が5層成長するのに伴い5回の振動が現れている。

議論を行ったように、この状態ではステップ間隔 l と表面に付着した分子の平均拡散距離 λ の関係で成長機構が決まると思われる。しかしながら、SrTiO₃層は通常の二次元核生成での成長が行われている。したがってその蒸着後には表面は理想的ではなくっており、ステップの間隔は非常に狭くより乱雑に存在しているものと考えられる。このような完全ではないSrTiO₃表面上においてもSrRuO₃の成長の初期段階で分子層ステップを持つ表面が形成されるものと考えられる。この事実は本質的にSrRuO₃が本研究での蒸着温度や酸素雰囲気の下で完全表面を持つことがエネルギー的に安定であることを意味している。以降の実験でSrTiO₃層はRHEEDの振動回数を用いて、RHEED強度の振動が観測されないSrRuO₃層の成長は膜厚計を用いて各層の膜厚を決定した。

蒸着後、全ての試料に対して 2θ - θ 回折計でのXRD測定を行った。図(4-3)(a)は3-UCT人工格子の測定結果である。(001)基本反射は基板の強い(001)反射に隠れているが、その付近に人工格子構造による多くの衛星反射が見られた。人工格子の周期 Λ は衛星反射のピーク位置の間隔より次の式のように計算できる。

$$\Lambda = \lambda / (\sin \theta_l - \sin \theta_{l-1}) \quad (4.1)$$

ここで θ は基本反射の角度であり、 l は基本反射から l 番目のピークであることを意味

する。図(4-3)(a)で見積もられた Λ は3.1~3.2nmであり、設計した膜厚である8-UCTに一致した。また、図(4-3)(b)には超格子ピーク間にさらに弱いピークが現れていることがわかる。これはLaue因子によるピークであると考えることができ、以下のように説明できる。

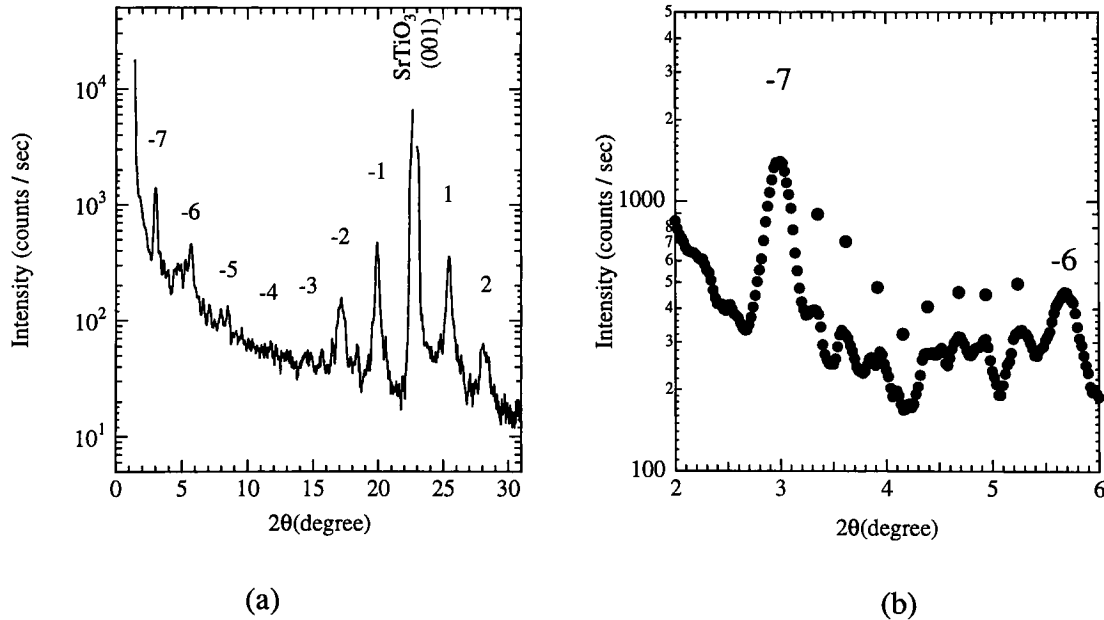
一般にX線の散乱強度は

$$I = I_e F^2 G^2 \quad (4.2)$$

と表すことができる。 I_e は一つの電子の散乱を意味し、

$$I = I_0 \frac{1}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4.3)$$

と表される。 I_0 はX線の入射強度である。式(4.2)で F は構造因子といわれるものであり、一分子内に含まれる全ての原子による散乱の和である。また G はLaue関数と言われる全分子による散乱の和である。したがって、分子内の散乱と分子間の散乱は分けて考えることができる。 G は次のように示される。



図(4-3) (a) 3-UCT人工格子の 2θ - θ XRD結果。x線の散乱方向は膜面に垂直にした。基本ピークは基板の(00 l)反射による強いピークにより隠れているがそのまわりに超格子構造に伴う多くの散乱が現れている。(b) 超格子ピークの拡大図。超格子ピークの間にLaueピークが現れていることが分かる。

$$G^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 a)}{\sin^2(\pi a)} \times \frac{\sin^2(\pi N_2 b)}{\sin^2(\pi b)} \times \frac{\sin^2(\pi N_3 c)}{\sin^2(\pi c)} \quad (4.4)$$

N_1 、 N_2 、 N_3 はそれぞれ a 、 b 、 c 軸に対する分子数であり試料サイズを意味する。 G は各軸方向へそれぞれ N 枚存在する分子層から少しずつ位相のずれた反射x線の平面波の重ね合わせを意味する。単結晶試料のように分子数が多い場合、 G は事実上デルタ関数として考えることができる。これはまさしく Bragg の回折条件に対応するものである。それに対して消滅則を含む反射強度は構造因子 F から生じるものであり、 F と G の両者により結晶のX線のピーク位置、強度を決定することができる。

しかしながら、分子が少ない場合にはそのような考え方は当てはまらなくなってくる。薄膜試料では c 軸方向の分子数 N_3 は非常に小さい。したがって、本研究のように c 軸方向に散乱ベクトルを取った場合には G はもはやデルタ関数とは考えることはできない。 $\sin^2(\pi N_3 c)/\sin^2(\pi c)$ が c 軸方向への散乱を定義することになるが、この場合はBraggの反射点間に逆格子空間で等間隔に N_3-1 個の副極小が現れることになる。本研究での人工格子の場合には、人工格子の1周期が c 軸方向への1分子層であると考えればよい。3-UCT人工格子ではペロブスカイトが8unit cellが1周期であり、繰り返し回数は10である。したがって、9個の副極小ピークが、すなわち8個の副極大が超格子ピーク間に現れることとなる。実際に図(4-3)(b)には超格子間には繰り返し回数に対応するピークが現れている。以上のXRD測定の結果は本研究で作製した $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の構造がほぼ設計どおりであり、各層の膜厚の不均一性は非常に小さいことを意味している。また、3-UCT人工格子では SrRuO_3 、 SrTiO_3 各層の膜厚は3-UCT、5-UCTと非常に小さく、このような人工格子においてもシャープなピークが現れていることは界面での固溶が非常に小さいと考えることができる。

さらに4軸回折装置を用いたXRD測定を行って詳細な構造の確認を行った。§3.1で $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上的200-UCT薄膜の結晶構造は基板からの強い圧力を受けバルクの斜方晶から正方晶に変化していることが分かっている。ここでの $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子に関してもスペーサー層は SrTiO_3 であるために同様の変化が期待される。実際、200-UCT薄膜と同様に人工格子の SrRuO_3 は c 軸が膜面に垂直となる正方晶構造を持つことがわかっており、指数は正方晶を仮定してつけることとする。まず人工格子の観測された(004)反射と(204)反射を用いて面内の格子定数 d_{\parallel} と面に垂直な格子定数 d_{\perp} を見積もったところそれぞれ0.3905 nm、0.3912 nmとなった。しかしながら、ここで見積もられた格子定数は SrRuO_3 と SrTiO_3 の逆格子空間での平均値である。人工格子の各層が薄い場合、各層それぞれの格子定数は次式で計算される。

$$\frac{\Lambda}{d_{\text{av}}} = \frac{l_{\text{SrRuO}_3}}{d_{\text{SrRuO}_3}} + \frac{l_{\text{SrTiO}_3}}{d_{\text{SrTiO}_3}} \quad (4.5)$$

ここで d と l はそれぞれ SrRuO_3 と SrTiO_3 の各層の厚さおよび格子定数である。

表(4-1)に見積もられた SrRuO_3 層の格子定数をバルクの SrRuO_3 と SrTiO_3 と比較して示す[20]。 $d_{//}$ はバルクの SrTiO_3 の格子定数 0.3905 nm と完全に一致している。擬似立方晶として考えた SrRuO_3 の格子定数は 0.3925 nm であり、 $(d_{\text{SrRuO}_3} - d_{\text{SrTiO}_3})/d_{\text{SrTiO}_3}$ で計算される SrTiO_3 とのミスマッチは 0.45% となる。そのため、 SrRuO_3 は基板や spacer layer から圧力を受け、同じ $d_{//}$ を持とうとする。 SrRuO_3 の $d_{//}$ が小さくなった結果、結晶の単位体積を等しく保つように d_{\perp} は 0.396 nm と大きくなっている。この結果は、結晶は面内方位に対して試料全体にわたって常にコヒーレントであり、界面や各層内などでミスフィット転位は起こっていないことを意味している。比較的厚い 200-UCT 薄膜と非常に薄い SrRuO_3 層を持つ $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子が共に正方晶の対称性を持つことから、全ての人工格子の SrRuO_3 層が正方晶であると考えられる。したがって、以後の議論で SrRuO_3 の磁性の膜厚依存性では膜厚の変化による結晶構造の変化は考慮しないこととする。

	Lattice parameters (nm)	Averaged lattice parameters (nm)	Specific Volume (cubic nm)
SrRuO_3 in 3-UCT superlattice on $\text{SrTiO}_3(001)$	$d_{//}=0.3905$ $d_{\perp}=0.3966$	$d_0=0.3925$	$V=0.06047$
200-UCT SrRuO_3 thin film on $\text{SrTiO}_3(001)$	$d_{//}=0.3905$ $d_{\perp}=0.3947$	$d_0=0.3918(9)$	$V=0.06018(7)$
SrRuO_3 bulk single crystal (GdFeO_3 type)	$a=0.55304(1)$ $b=0.55670(1)$ $c=0.78446(2)$	$d_0=0.39231(1)$	$V/4=0.060379(7)$

表 (4-1) XRD測定結果から計算された3-UCT人工格子の SrRuO_3 層の格子定数。同時にバルク試料の SrRuO_3 [20]と SrTiO_3 及び本研究での 200-UCT SrRuO_3 薄膜と比較して示す。

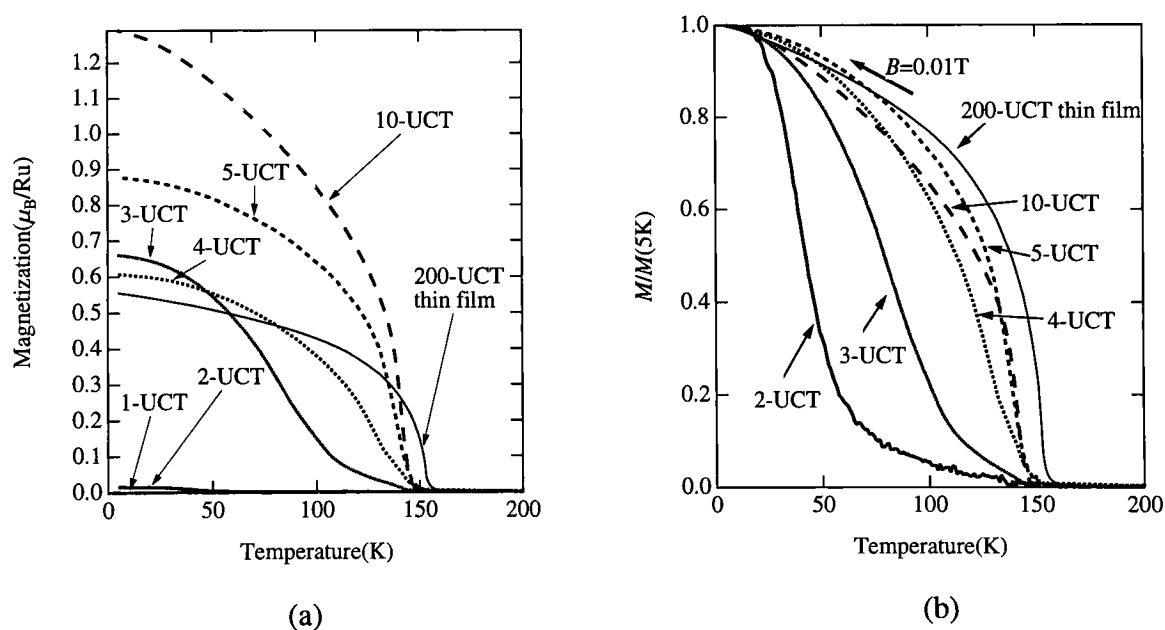
§4.2 低次元化による T_c の低下

作製した人工格子の物性の測定を行った。最初に行った実験は人工格子化された SrRuO_3 が果たしてどの厚さまで金属的な電気伝導性を示し、強磁性体であるかということである。このような考察を行うにあたって SrRuO_3 層のキャリアの SrTiO_3 層へのしみ出しや、逆に SrTiO_3 層から SrRuO_3 層への流入がおこると人工格子の物性を単純に SrRuO_3 の二次元化としての解釈することは困難となる。 SrRuO_3 は電子遍歴型の強磁性体であると考えられており、電子密度の変化はその磁性に大きな影響を与えるはずである。本研究の目的は SrRuO_3 層の厚さを変化させることにより構造の低次元化が SrRuO_3 の物理的性質にどのような影響を及ぼすかを調べることにある。このためスペーサー層が SrRuO_3 の物性に影響を及ぼすことは極力さけなければならない。また、非磁性層を通した磁性層間の影響も考える必要がある。よく知られている例として金属人工格子における非磁性金属を挟んだ強磁性体の反強磁性結合がある[72]。最初に報告された Fe/Cr 人工格子の研究では、Fe 層内では磁気モーメントは強磁性秩序を保っているものの Cr 層の厚さが一定の値を持つときには Fe 層間に反強磁性結合が起こることが報告されている[73]。この反強磁性的な結合の強さは非磁性層である Cr 層の厚さに対して振動的に変化することがその後の研究から明らかになっている。その振動の周期はおよそ 1~1.5 nm 程度である[74]。そのメカニズムについては未だに決着がついていないが、有力な説としては RKKY 相互作用によるものと、膜に垂直方向に量子化された非磁性金属のバンドの量子サイズ効果によるものとの二説がある。いずれの説においても重要となるのは非磁性層の伝導電子を介して強磁性層間の結合が与えられるということである。

このように非磁性層を通した強磁性層の磁気的カップリングはそれ自体が物理的性質として非常に面白いものであるが、強磁性層の物性を論ずる場合には適さない。そこでスペーサー層への伝導電子のしみ出しを防ぐ必要がある。本研究でスペーサー層として選んだ SrTiO_3 はバンド絶縁体であり、殻電子からの弱い反磁性以外の磁性を持たない。そして人工格子のスペーサー層として SrTiO_3 を用いることの最大の利点は SrTiO_3 と SrRuO_3 の両バンド構造にある。*Fujimori* らのバルク試料に対する光電子分光の測定結果によれば、双方の伝導物性はバンド的な観点から説明できるとされている[26]。 SrRuO_3 の伝導電子は Ru 4d 電子からなる伝導バンドの中途までつまっており、フェルミ面の存在が確認されている。この Ru 4d 電子バンドは O 2p バンドの直上にあり、そのフェルミ準位は O 2p バンドの上端から 2eV 上方に位置している。それに対して SrTiO_3 では価電子バンドである O 2p バンドの上端まで電子が存在している[75]。 SrTiO_3 のバンドギャップは O 2p バンドの上端から 4 eV にわたって広がっている。したがって SrRuO_3 のフェルミ準位は SrTiO_3 のバンドギャップのほぼ中心に位置することになる。 SrRuO_3 の伝導電子は膜面に垂直方向に運動することはできず、 SrTiO_3 層へのしみ出しはほぼ考慮しなくて良いものと考えられる。実際にはこのような単純なバン

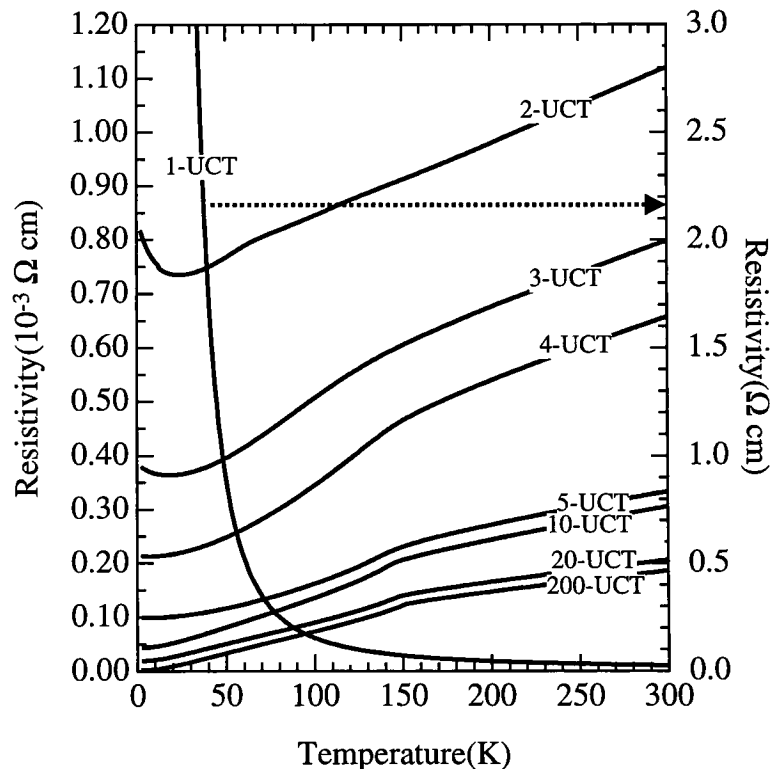
ド構造の概念が超薄膜人工格子に対しても有効であるかどうかは明確ではなく、酸素元素の局所的な配置のずれなどが電子構造に影響を及ぼす可能性は十分にある。しかし薄膜試料での界面での原子位置などの微細な構造は確認が困難であり、本研究ではその点についての考察を行わなかった。

まず、 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の磁化の測定を行った。図(4-4)(a)は人工格子の磁化 $M(T)$ の温度変化を示している。参照として 200-UCT の薄膜の磁化も示している。磁場は転移が広がらないように 0.01 T と小さくし、磁場の印可方向は磁化容易軸方向である薄膜面に垂直方向とした。また磁化は磁場冷却中に測定を行った。試料の磁化の絶対値にばらつきがあり一定の傾向が見られないのは 0.01 T の磁場では磁化が飽和していないためと考えられる。そこで磁化 M を 5 K での磁化 $M(5\text{K})$ で割った値の $M(T)/M(5\text{K})$ を温度に対してプロットしたものが図(4-4)(b)である。 $n=1$ の試料は温度を 2 K まで下げても強磁性転移を示さなかった。その他の試料では n の減少に伴って T_c が低下していくのが明確にわかる。したがって構造の低次元化は磁性に影響を及ぼしているものと考えられる。しかし磁化はなまって立ち上がっており、ここから T_c を正確に求めるのは困難である。



図(4-4) (a) $n=1\sim 20$ の人工格子の磁化 $M(T)$ の温度依存性。参照として 200-UCT 薄膜の磁化も示している。磁場は 0.01 T であり薄膜面に垂直方向に印可した。磁化は磁場中で冷却中に測定した。試料の磁化の絶対値にばらつきがあり一定の傾向が見られないのは 0.01 T の磁場では磁化が飽和していないためと考えられる。 (b) $M(T)$ を 5 K での磁化 $M(5\text{K})$ で割った値 $M(T)/M(5\text{K})$ の温度に対するプロット。

次に比抵抗の温度依存性 $\rho_{xx}(T)$ の測定により T_c を決定することを試みた。これは200-UCT薄膜試料では T_c 近傍で抵抗の折れ曲がりが見られていたために人工格子においてもそのような振る舞いを示すことを期待したためである。その結果を200-UCT薄膜の $\rho_{xx}(T)$ と共に図(4-5)に示す。まず、抵抗の絶対値について議論する。1-UCT人工格子は半導体的な温度変化を示し、低温になるに従って $\rho_{xx}(T)$ が増大していく。それに対して n が2以上の人工格子は高温では金属的であり、 $d\rho_{xx}/dT > 0$ であった。この結果は1-UCT人工格子では SrRuO_3 層はところどころで切断されているのに対して、 $n > 2$ で試料の全体にわたって SrRuO_3 層が連続していることを意味している。実際に界面には必ずある程度の不均一性があるはずであり、1 unit cell の SrRuO_3 層が端から端まで完全につながることは不可能であるため。したがって結果は予想できるものである。試料間の抵抗もやはり異なるが、 n が減少するにつれて残留抵抗が増大していることが分かる。バルク試料やそれに準ずるような厚膜試料では残留抵抗は試料中での不純物によるものと考えることができる。しかし薄膜の場合は膜厚が小さくなるにつれて界面の乱れによる電子散乱が抵抗に大きく加わってくるものと考えられる。残留抵抗の増大はこの界面抵抗がより薄い SrRuO_3 層に対してより有効であることを意味している。



図(4-5) $n=1\sim 20$ の人工格子の比抵抗 $\rho_{xx}(T)$ の温度依存性。比較の対象として200-UCT薄膜の磁化も示している。測定は降温中に行った。

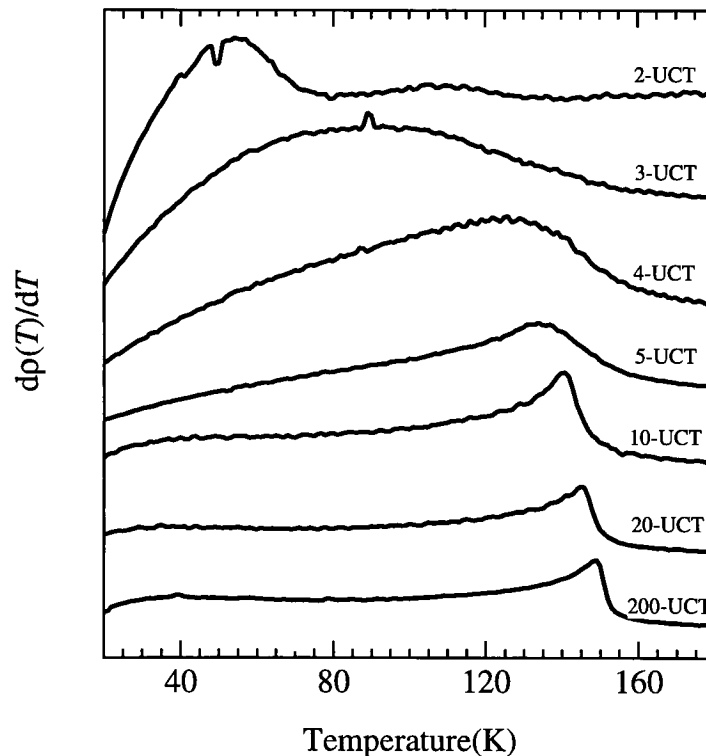
図(4-5)で $n=2,3$ の人工格子では低温で $\rho_{xx}(T)$ の上昇が見られた。これは系が二次元的になることによりAndersonらが提唱した弱局在の効果が出てきたものと考えられる[76]。その理論は以下のようなものである。二次元電子系では試料サイズが平均自由行程よりも十分に大きい場合その比抵抗は試料サイズに依存する。実際にはフォノン散乱や磁性不純物による散乱において電子はそのエネルギー固有値を失うために、試料サイズは位相緩和長 L_ϕ に置き換えられる。ここで比抵抗 ρ_{xx} の代わりに電気伝導率 $\sigma=1/\rho_{xx}$ を用いると次式のように表すことができる。

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\alpha_T e^2}{2\pi^2 \hbar} \ln L_\phi \quad (4.6)$$

ここで σ_0 は定数項であり、第二項が摂動項として加わる。ここで α_T は1程度の定数で

ある。位相緩和長は一般に温度のべき乗 T^p で表されるために摂動項は $\frac{\alpha_T p e^2}{2\pi^2 \hbar} \ln T$ と

書き換えられる。通常の三次元系での物質では低温になるしたがって位相緩和長が伸

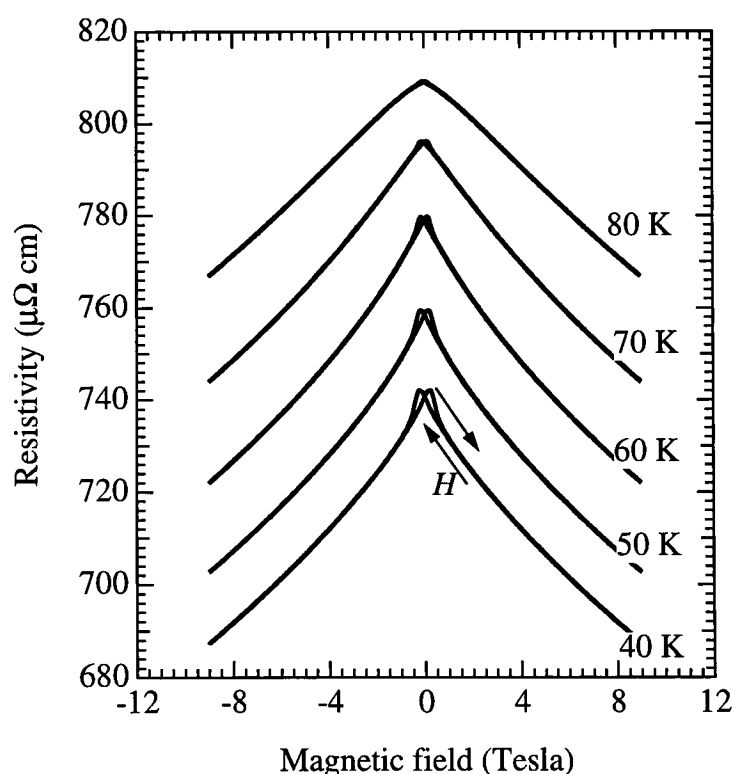


図(4-6) $n=2\sim 20$ の人工格子および200-UCT薄膜の比抵抗の温度微分 $d\rho_{xx}(T)/dT$ の温度依存性。

び抵抗は減少する。しかしながら二次元系では逆に抵抗が増大していくこととなる。本研究での低温での抵抗の増大もこの効果によるものと考えられる。ここで増大の起こり始める温度では位相緩和長 L_ϕ が電子の平均自由行程 l と同程度となっているものと考えられる。

人工格子の抵抗の温度依存性 $\rho_{xx}(T)$ には折れ曲がり観測された。この温度は磁化の観測で T_c と考えられる温度付近である。次に、その温度を正確に見積もるために $n \geq 2$ の人工格子の比抵抗の温度微分値 $d\rho_{xx}(T)/dT$ の温度依存性を図(4-6)に示す。 n が小さくなるにつれてピーク温度が減少していることが分かる。特に4-UCT以下の超薄膜人工格子では急速に低下し、2-UCT人工格子では60 K付近となる。200-UCT薄膜の実験結果からの類推ではここで何らかの磁気的な相転移が起こっていると考えられる。

特に薄い SrRuO_3 層を持った人工格子が長距離秩序を持った強磁性転移を持っているかはどうかこれまでの実験からは明らかではない。短距離秩序は持つものの試料全体としての磁気秩序を持っていない可能性も依然として残っている。そこで2-UCT人工格子に対してさらに詳細な実験を行った。図(4-7)に2-UCT人工格子の磁気抵抗の磁場依存性 $\rho_{xx}(H)$ を示す。測定は室温より $H=9$ Tの磁場中で各測定温度までの磁場中冷却



図(4-7) 2-UCT人工格子の抵抗 $\rho_{xx}(H)$ の磁場依存性。室温から9 Tの磁場中で各測定温度まで降温した後測定を行った。磁場 H は常に膜面に対して垂直に印可した。

後に行った。磁場 H は膜面に対して垂直になるように印可した。測定は図(4-6)で見られたピーク温度の 60 K の上下で行った。ここでは横磁気抵抗を測定しているためにローレンツ力による磁気抵抗も式(3.9)で示されるように加わるはずである。しかしここでは零磁場中での抵抗が大きいために平均自由行程が小さく、ローレンツ力による磁気抵抗は無視できるほど小さいと考えられる。ここで各温度での $H=0$ T 付近での $\rho_{xx}(H)$ に注目する。磁場 H に対する $\rho_{xx}(H)$ の傾き $d\rho_{xx}(H)/dH$ は負の有限の値を持ち、温度の低下に伴いその絶対値は大きくなる。60 K より低温ではヒステリシスが観測された。磁場に対するヒステリシスは零磁場で磁化が発生することを意味しており、自発磁化の存在を示していると考えられる。60 K より低温でのヒステリシスの存在は長距離秩序を持つ強磁性転移が起きていることを裏付けるものである。したがって 2-UCT 人工格子では 60 K 付近で強磁性転移が起きていると考えられる。同様の実験を 3-UCT 人工格子に対して行ったところ 110 K 以下でヒステリシスが観測された。

常磁性状態での磁気抵抗の磁場依存性は式(3.7)で与えられるように、磁場による抵抗の変化分が磁化の2乗に比例すると考えられる。したがって、 $d\rho_{xx}(H)/dH$ の増大は磁化率 χ の増大を意味している。強磁性体の磁化率は T_c で発散する。このため $d\rho_{xx}(H)/dH$ も 60 K で発散することが来される。しかしながら実際には本研究では $d\rho_{xx}(H)/dH$ の発散は確認されなかった。これは反磁場の効果を考慮していないためと考えられる。磁性体中に外部磁場を加えた場合、磁場には磁性体自身が発生させた反磁場が加わる。反磁場は磁化と反対向きに加わるために、磁性体が実際に感じる磁場は外部磁場よりも小さくなる。実際に試料に加わっている磁場 H_i は次式のように表される。

$$H_i = H - nM \quad (4.7)$$

反磁界係数 n は試料の形状によって異なる値を持つ。薄膜では膜厚と比較して面内の試料サイズはほぼ無限大である。このため磁場を薄膜面に平行、及び垂直方向に印可した場合の n はそれぞれ 0、1 となる。試料が常磁性状態では $M=\chi H_i$ と表されるために磁化と磁場の関係は次式のように表すことができる。

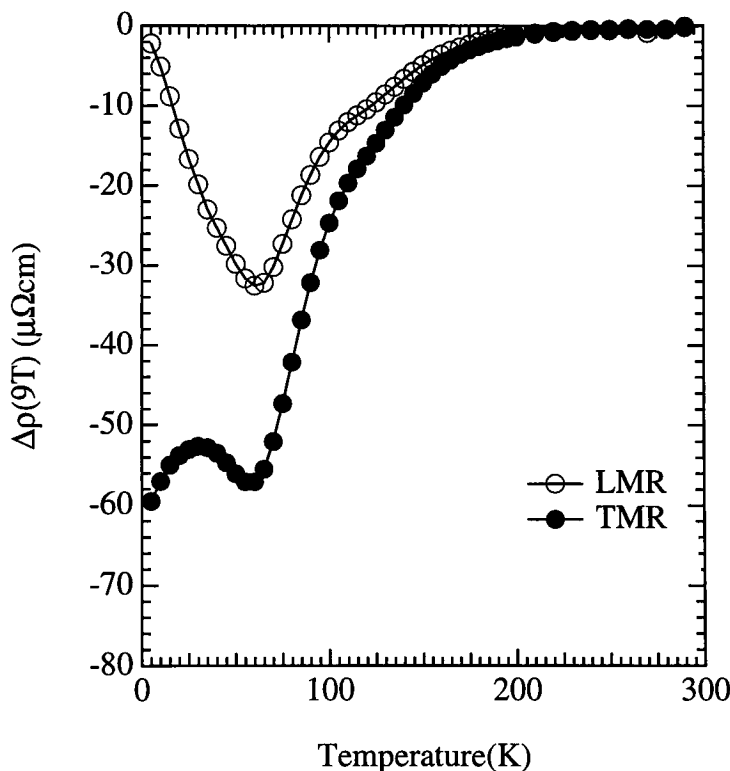
$$M = \frac{\chi}{1+\chi} H \quad (4.8)$$

したがって、薄膜面に垂直方向の磁化率は見た目 $\chi/(1+\chi)$ となり、発散することはない。

200-UCT 薄膜では T_c 近傍では磁気抵抗が増大することが確認された。そこで人工格子でも同様の効果を期待することができる。まず 2-UCT の磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})=\rho_{xx}(9\text{ T})-\rho_{xx}(0)$ を温度に対してプロットしたものが図(4-8)である。磁場は縦磁気、横磁気の両方向に対して加えた。 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ は常に負の値を持つ。この結果は 200-UCT 薄膜と同様であり、 T_c 以上では磁場による磁気モーメントの強制的な配向、 T_c 以下ではスピン波の抑制によりスピン依存散乱が減少するものと考えられる。60 K 付近で生じるピークは T_c の存在を意味しているが、TMR の測定では T_c よりさらに低温に向かって磁気抵抗の

絶対値の増大が起こっている。低温では磁気モーメントの方向は揃っており、スピン波の励起も起こりにくいため磁場による磁気抵抗は減少するはずである。したがって何らかの他の原因が加わっているものと考えられる。これについては§4.3で磁化の温度変化と磁気異方性とともに考察する。

$\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ の絶対値が極大値を持つ温度が T_c であることが明らかとなった。この結果を利用して $2 < n < 20$ の人工格子に対して T_c を求めた。得られた T_c を $\log(n)$ に対してプロットしたものを図(4-9)に示す。LMRから得られた T_c とTMRから得られた T_c に大きな差異は認められなかった。 T_c の減少はやはり $n \leq 4$ で顕著になっていることが分かる。ここで得られた T_c を次元性の低下の観点から考察した。次元性の低下が強磁性体に与える影響はfinite-size scalingとして以前から研究が行われており、FeやNi超薄膜を作製することにより実証されている[77, 78]。一次元系や二次元Heisenberg系では熱的揺らぎにより強磁性が抑制されるために有限温度では強磁性転移は起こり得ないとされている。ただし、二次元系では異方性が加わることによりXY模型やIsing模型に対してのみ相転移が起こり得る。この場合も膜厚の減少に従って強磁性薄膜の T_c は減少するとされる。膜厚をunit cell数の n で表すと、 T_c との関係式は



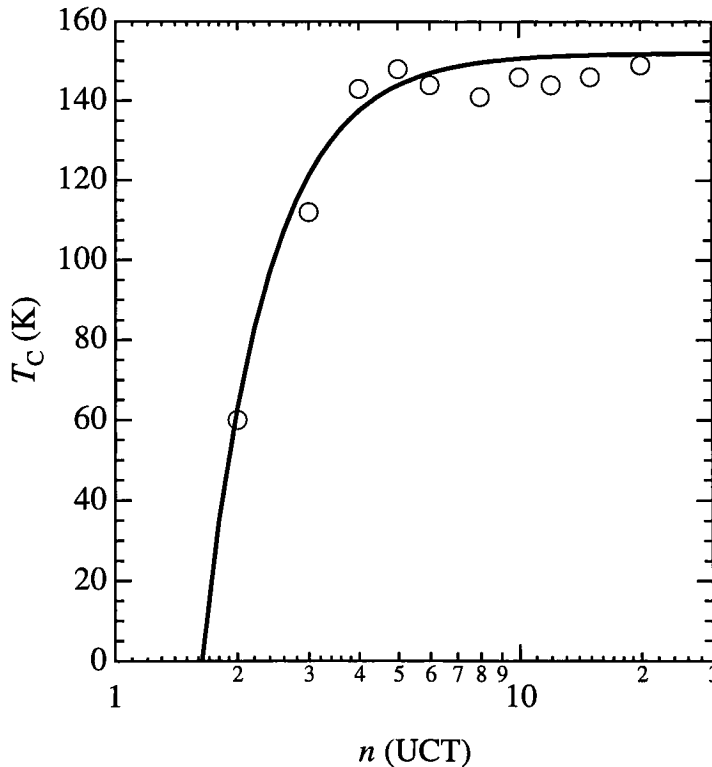
図(4-8) 2-UCT人工格子の磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})=\rho_{xx}(9\text{ T})-\rho_{xx}(0)$ の温度依存性。○、●はそれぞれ縦磁気抵抗、横磁気抵抗を示す。

$$\frac{T_C(\infty) - T_C(n)}{T_C(\infty)} = (n/n_0)^{-\lambda} \quad (4.9)$$

とされる。ここで n_0 は系に特有の値であり、強磁性転移が発生する膜厚を意味する。また、 λ は相転移での臨界指数の一つであり、磁気相関長 ξ を次式のように表現するものである[79-82]。

$$\xi = \xi_0 \times |1 - T/T_C|^{-1/\lambda} \quad (4.10)$$

この式は温度が減少するにしたって ξ が増大していき、ついには T_C で無限大となることを意味している。ここで n を変数として T_C のカーブフィッティングを行った結果が図4-9に実線で示してある。 $T_C(\infty)$ は本来バルクの T_C であるが、本研究では $T_C(\infty)$ として 200-UCT 薄膜の T_C を用いた。その理由としては、報告されているバルクの T_C にはばらつきがあること、薄膜の結晶構造がバルクのものとは違う点があげられる。200-unit cell 薄膜は十分に厚く三次元的であり、また4軸ゴニオメーターを用いたXRDの結果からも超薄膜と同一の結晶の対称性を持っている。したがってバルクの結晶として差し支えないと考えた。式(4.10)のフィッティングの結果からはパラメーターとして $\lambda=2.41\sim 2.61$ 、 $n_0=1.63\sim 1.66$ の結果が得られた。したがって n が 1.6 程度で T_C は 0 K と



図(4-9) $2 < n < 20$ の人工格子の T_C を $\log(n)$ に対してプロットした図。○は観測された T_C であり $\Delta\rho_{xx}$ (9 T) の絶対値が極大を持つ温度である。実線は式(4.9)によるフィッティングの結果をプロットしたものである。

なり絶対零度でも強磁性転移は起こり得ないこととなる。しかしながら本来三次元 Heisenberg モデルでは $\lambda=1.35$ となるはずであり、本研究で得られた λ はかなり大きい。考えられる原因としては以下の二点が考えられる。一つにはフィッティングの精度の問題である。測定点は10点程度と少なく、べき定数である λ をフィッティングパラメーターとして求めているためにフィッティングの精度を取ることができない。もう一つの問題点として式(4.9)が厳密には三次元で成り立つ式であるのに対し、ここでは非常に薄い極限でフィッティングを行っているという点が上げられる。この二つ目の問題は、強磁性薄膜の二次元化では一般的なものである。薄い極限での膜厚の微妙な変化に対する T_C の変化を厳密に議論する場合には式(4.9)は次の様に置き換えられることがある[83, 84]。

$$\frac{T_C(\infty) - T_C(n)}{T_C(n)} = (n/n_0)^{-\lambda} \quad (4.11)$$

しかしながら、この式(4.11)においても問題はある。それは $T_C=0$ は $n=0$ の極限で初めて出現することである。本研究で議論するのは非常に厳密な相転移の問題ではなく T_C がどの膜厚で出現するかという点である。式(4.11)では T_C の見積もりができないために式(4.9)のフィッティング式を用いた。また、 $n=1$ では2 Kまで冷却を行っても T_C が現れていないのはフィッティング結果を裏付けるものと考えられる。

本研究では SrRuO_3 の低次元化を行った場合、強磁性転移を起こすために2-UCTの膜厚が必要であるとの実験結果が得られた。ここで自然超格子とも言える Ruddlesdon-Popper 型化合物 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ との比較は非常に意味深いことである。 RuO_2 面を一枚だけ持つ Sr_2RuO_4 ($n=1$) は低温まで強磁性転移を示さず、電気伝導は構造を反映して非常に異方的であり300 Kでは ρ_c は ρ_{ab} のおよそ200倍の大きさである[2]。また ρ_c は ρ_{ab} と異なり半導体的な温度変化を示すが、100 Kより低温では金属的な伝導を示し始める。したがって Ruddlesdon-Popper 型化合物では100 K以下では c 軸方向への伝導が生じていると考えられる。これは光特性にも現れている。Katufujiらの反射スペクトル測定では、温度の下降と共に $\hbar\omega = 0.01 \sim 0.02 \text{ eV}$ の反射強度が減少し始め、代わりに0 eVに向かって反射強度の増大が、また、0.007 eVにプラズマ端と考えられる反射強度の急激な減少が観測されている[85]。この反射スペクトルをKramers-Kronig変換して得られた $\hbar\omega = 0$ での c 軸方向への光伝導度は確かに電気伝導度の温度変化を再現している。したがって低温での c 軸方向への電気伝導は電子のホッピングによるものではなく、電子が波としてコヒーレントに伝わっていると考えられる。Shubnikov de-Hass 測定の報告では、 Γ 点を中心に二つの電子タイプによる振動が観測されている[4, 5]。de-Hass振動はシリンダー状のフェルミ面に対しては面積が極値を持つ様な断面の軌道に対して観測される。したがって Γ 点を中心とするフェルミ面は理想的なシリンダー状ではなく面積が極大となる断面と極小になる断面の二つがあると考えられる。 Sr_2RuO_4 のフェルミ面形状は完全な二次元伝導体のシリンダー状のものではなく、

c軸方向にもある程度の分散があるものと考えられる。フェルミ面上にある電子の群速度 v_g はフェルミ面の表面に垂直方向であり、

$$v_g = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (4.12)$$

と与えられる。c軸方向への分散の存在はc軸方向への電子が波として伝わることを意味する。高温ではRuO₂面間を散乱されずに移動することができなかった電子が低温では平均自由行程が長くなり途中で散乱されずに到達できると考えられる。したがって低温では完全な二次元伝導体と考えることができない。一方で本研究で作製した1-UCT人工格子ではc軸方向への伝導を考えた場合、2 nmの厚さを持つポテンシャルを電子が散乱されずに移動できるとは考えられず、したがって純粋な二次元系であると考えることができる。この一枚のRuO₂面が存在する双方の試料に対して磁気的な相転移は観測されない。

2-UCT人工格子とSr₃Ru₂O₇とは大きく異なる性質を示す。バルク試料のSr₃Ru₂O₇は15 Kで反強磁性的な磁化率が観測されている[42, 86]。しかしながら単結晶試料の磁化測定では105 Kで強磁性転移の存在が確認されている[43, 44]。酸素量の違いなどでは説明がつかないとされており、なぜこのような違いが起こるかは明らかにされていない。しかしながらいずれの場合においても60 Kでの強磁性転移が測定されている2-UCT人工格子の磁性とは大きく異なっていることが分かる。その違いに関して、Sr₃Ru₂O₇に関しても2枚のRuO₂面がSrO二重層に挟まれる構造を持つために、Sr₂RuO₄の場合と同様にSrO二重層をはさんでの電子の移動を無視することはできないと考えられる。また、Sr₃Ru₂O₇の格子定数はa=0.3887 nmであるために本実験との面内格子定数0.3905 nmとの違いは少ないが、結晶格子が磁性に与える影響は無視できない。特に4d電子は3d電子と比較してスピン軌道相互作用が大きくなるために結晶構造の微妙な違いが磁性に影響を与える可能性が大きいものと考えられる。

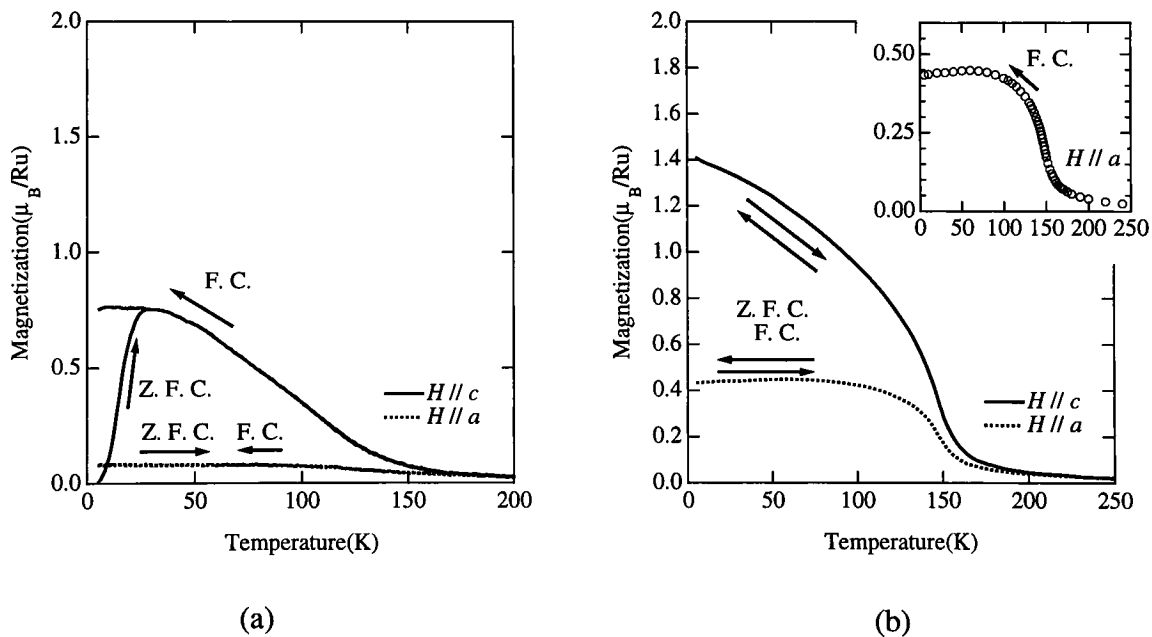
人工格子の作製により構造の次元性の低下だけを行った場合には強磁性転移の抑制がおこり、Ruddlesdon-Popper型化合物の場合と異なる結果が観測されることが分かった。

§4.3 磁気異方性と磁気抵抗

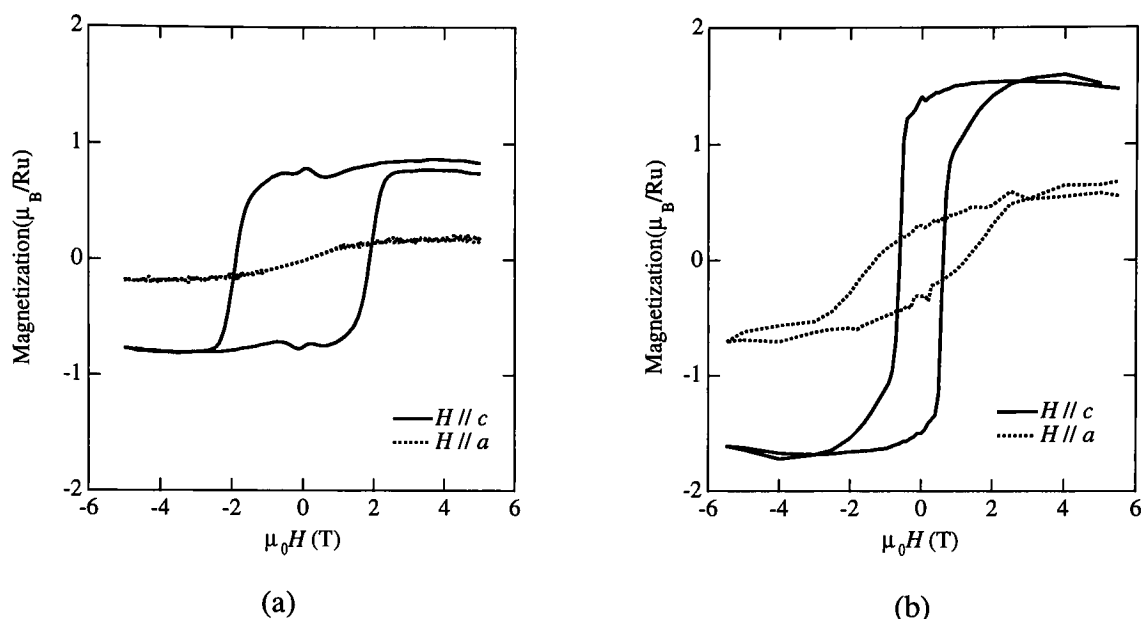
200-UCT薄膜では大きな磁気異方性が観測された。磁化容易軸は膜面の成長方向に向いており、面内方向に磁場を印可した場合の磁化 $M_{||}$ は5 Tの磁場を印可しても面に垂直方向への磁化 M_{\perp} とは一致しなかった。§3.2で述べたようにこのような強い磁気異方性は一般の強磁性薄膜とは著しく異なる。磁気異方性の原因の一つとしては結晶格子が一軸的な正方晶となっており、長軸方向が面に垂直となっているために大きな異方性が出るというのが一つの可能性となる。もう一つの可能性として、構造が二次元的になっているためにその構造を反映して磁気異方性が生まれていると考えること

もできる。本研究で明らかになったように人工格子は正方晶の結晶格子を持ち、それは SrRuO_3 層の厚さによらない。したがって純粋に低次元化が原因となっているかどうかを議論するにはよい試料となりうる。

このように強い垂直磁気異方性の原因を考えるために人工格子の磁化を測定した。2-UCT人工格子の磁化は小さすぎ高磁場での基板の磁化を差し引くことができず、面内、面直のいずれの方向に対しても磁化の絶対値を求めることはできなかった。磁化の値は $0.05 \mu_B/\text{Ru}$ より小さいと考えられる。そこでまず、 $n=3$ 、 10 の人工格子の 1 T の磁場中の磁化の温度変化を図(4-10)に示す。零磁場中で 5 K まで冷却した後、 1 T の磁場中で温度の上昇、下降中に測定を行った。一見して分かるのは、二方向に対する磁化 M_{\parallel} 、 M_{\perp} には著しい違いがあり200-UCT薄膜以上に大きな磁気異方性が現れていることである。面に垂直方向に対する磁化 M_{\perp} はバルクの飽和磁化 $1.1\sim 1.4 \mu_B/\text{Ru}$ に比べ小さいが、水平方向に対する磁化 M_{\parallel} はさらに小さい。また SrRuO_3 層が薄くなるにつれて磁気異方性が増大していることがわかる。 $n=10$ のサンプルに関しては M_{\parallel} は M_{\perp} のおよそ $1/3$ であったのに対して、 $n=3$ では M_{\parallel} は M_{\perp} の $1/10$ の $0.07 \mu_B/\text{Ru}$ しかない。この傾向は図(4-11)に示すように人工格子の 5 K でのヒステリシスカーブにも現れている。 M_{\parallel} は 5 T でも M_{\perp} に達することはできない。



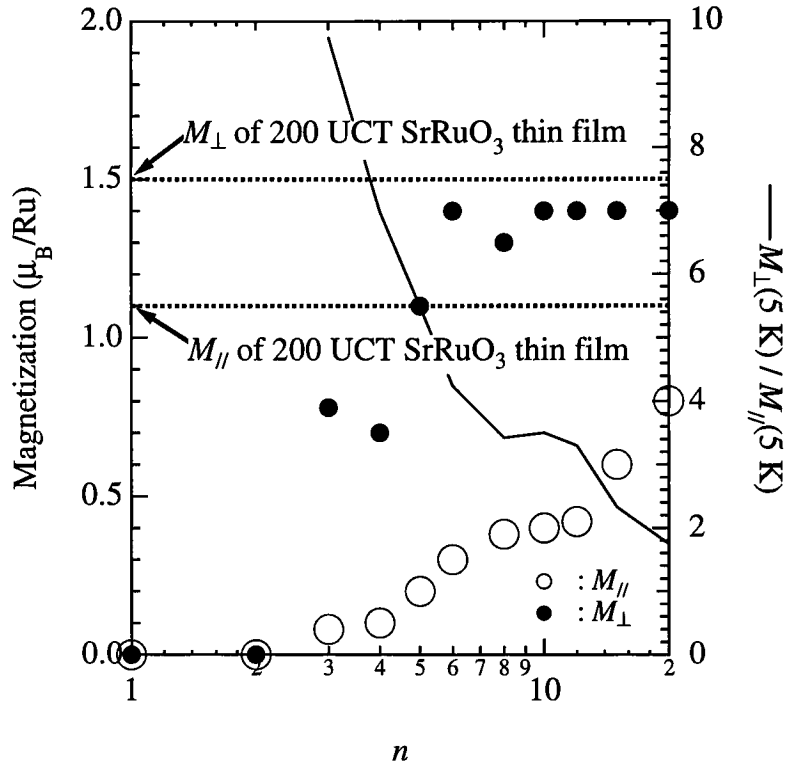
図(4-10) 人工格子の磁化の温度依存性。磁場は 1 T であり、零磁場中で 5 K まで冷却した後、 1 T の磁場中で温度の上昇、下降について測定を行った。実線、破線はそれぞれ磁場を膜面に垂直、及び面内にかけた時の磁化の値である。(a) 3-UCT人工格子の磁化。(b) 10-UCT人工格子の磁化。insetは M_{\parallel} だけを拡大してプロットしたものである。



図(4-11) 5 Kでの M - H カープ。実線、破線はそれぞれ磁場を膜面に垂直、及び面内にかけた時の磁化の値である。(a) 3-UCT 人工格子の磁化。(b) 10-UCT 人工格子の磁化。

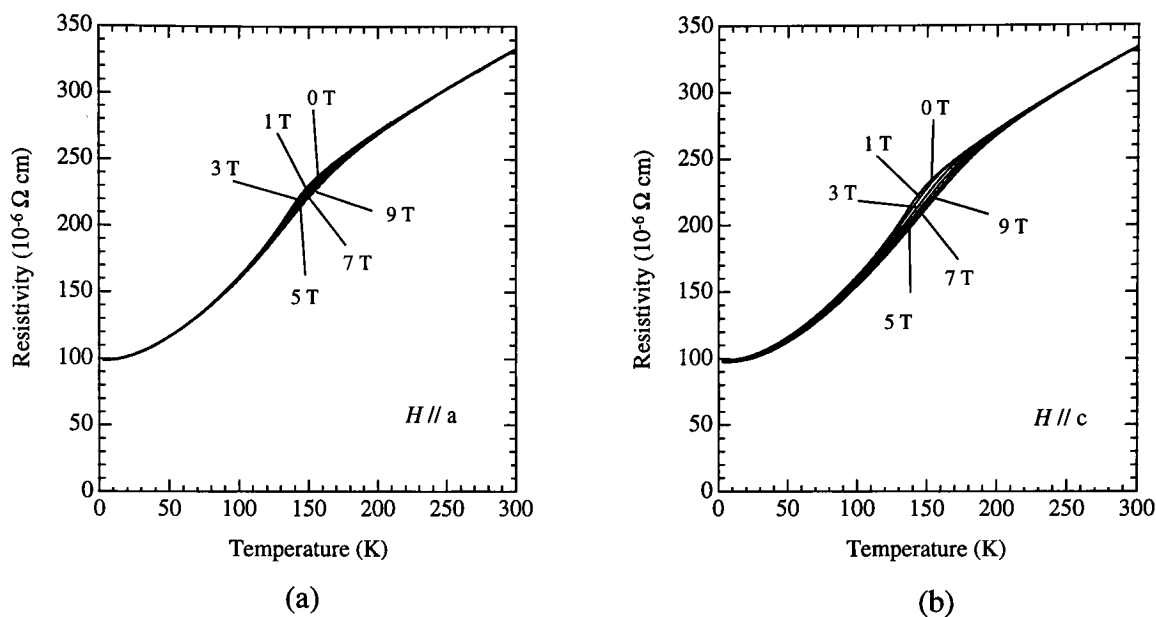
続いて、 SrRuO_3 層の膜厚と磁化の関係について測定を行った。図(4-12)は M_{\parallel} と M_{\perp} の n 依存性を示している。 n を小さくするにつれて両方向に対する磁化は小さくなるが、 M_{\parallel} は M_{\perp} に比較してより早く減少していることがわかる。同時にプロットした M_{\perp}/M_{\parallel} は n の減少につれて明らかな増大が見られている。したがって、 SrRuO_3 薄膜で観測される大きな磁気異方性は膜厚に大きく依存することが分かった。

ここで $n=10$ の人工格子について注目してみたい。図(4-10)(b)の M_{\perp} に関しては磁場中冷却を行う限り通常の強磁性薄膜と同様の振る舞いを示す。 T_c より下側で自発磁化が現れており、温度が減少するにつれて磁化は増大していることが分かる。温度を減少させることにより、 T_c 付近で存在するスピン波による磁気的な揺らぎが抑えられるために磁化は増大すると考えられる。それに対し図の inset で示すように M_{\parallel} は低温で減少している事が分かる。これは一般的な強磁性体には見られない現象である。温度の低下で磁化が減少するという事実は磁気モーメント間の向きを反対方向に揃えようとする力、すなわち反強磁性的な相互作用が働いているためだと考えられる。実際には低温での磁気抵抗のヒステリシスが自発磁化の存在を意味していることや、磁気モーメントがかなり大きくでているために強磁性の存在は明らかであり、単純な反強磁性転移が起こっているとは考えにくい、膜厚の減少は反強磁性的な相互作用を強めている方向に働いていると考えられる。

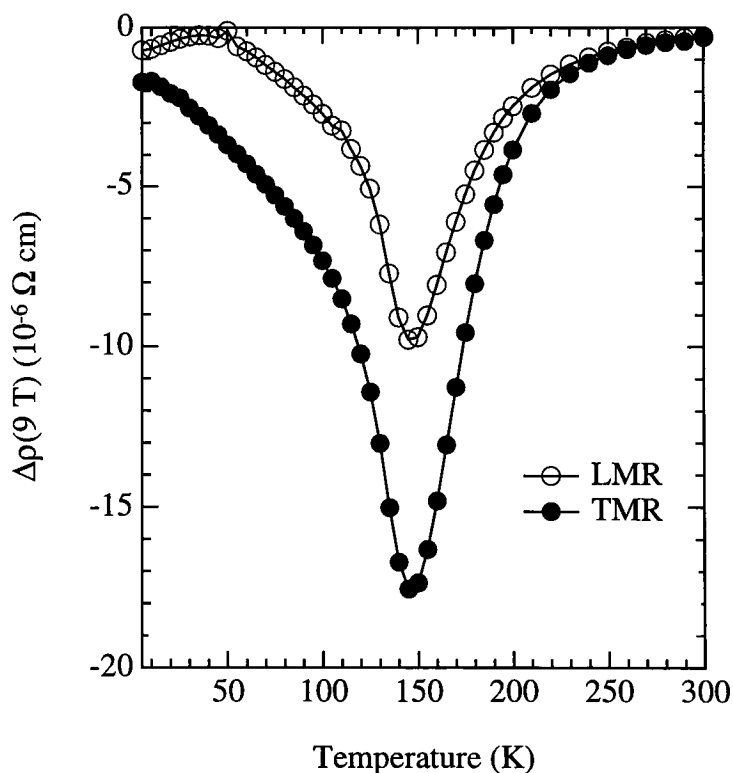


図(4-12) $M_{//}$ 、 M_{\perp} との n 依存性。磁化の測定値は 1 T の磁場中冷却後に 5 K で磁化を測定することで得た。○、● はそれぞれ $M_{//}$ 、 M_{\perp} を表す。破線は 200-UCT 薄膜の $M_{//}$ と M_{\perp} をプロットしたものである。同時に実線で $M_{\perp}/M_{//}$ をプロットした。

このような強い磁気異方性は磁気抵抗の磁場の角度依存にも現れてくるはずである。そこで 5-UCT 人工格子に対して磁気抵抗効果を測定した。磁場は $H=0$ T, 1 T, 3 T, 5 T, 7 T, 9 T として磁場中冷却を行い、縦磁気抵抗、横磁気抵抗の結果を図(4-13)に示す。抵抗は磁場中冷却過程で測定した。やはり T_c 近傍で磁気抵抗が増大していることが分かる。その差を見積もるために図(4-14)に磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})=\rho_{xx}(9\text{ T})-\rho_{xx}(0)$ を横磁気、縦磁気の双方に対して示す。ここでは室温から 9 T の磁場中冷却後に、 $\rho_{xx}(9\text{ T})$ 、 $\rho_{xx}(0)$ を測定してその差を見積もった。ここでは明らかに横磁気抵抗の方が大きくなっていることがわかるが、この結果自身は 200-UCT 薄膜と変わらない。

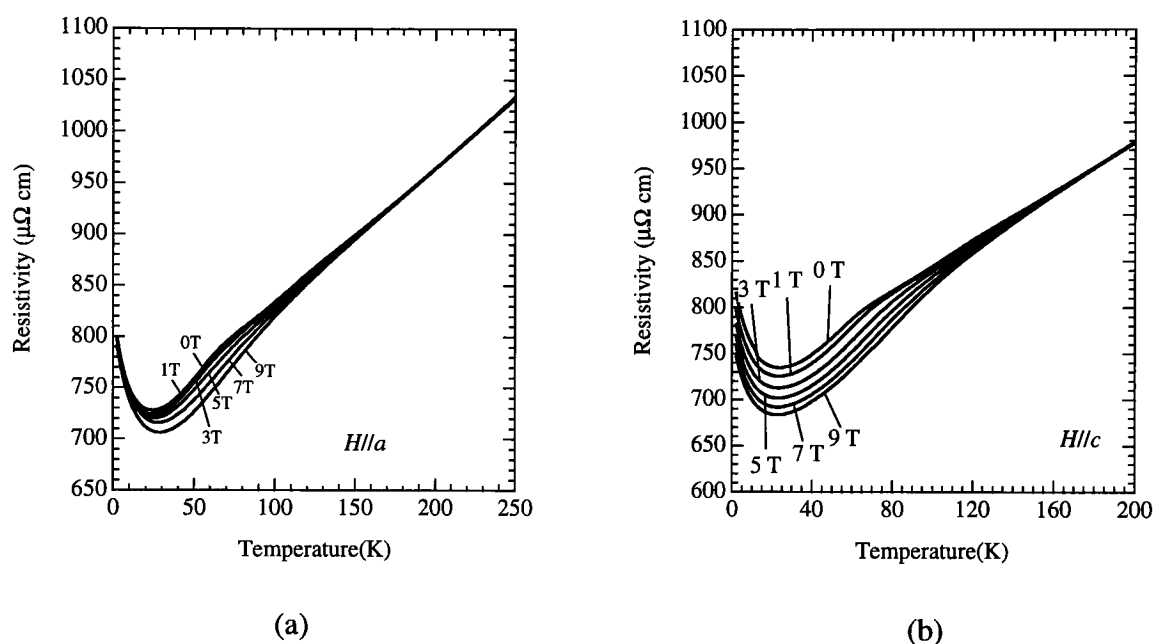


図(4-13) 5-UCT人工格子の磁場中の抵抗 $\Delta\rho_{xx}$ の温度依存性。 $H=0$ T, 1 T, 3 T, 5 T, 7 T, 9 Tとして磁場中冷却を行った。(a) 縦磁気抵抗 (b) 横磁気抵抗の測定結果である。



図(4-14) 5-UCT人工格子の磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})=\rho_{xx}(9\text{ T})-\rho_{xx}(0)$ の温度依存性。測定は室温から測定温度まで9 Tの磁場中で冷却して $\rho_{xx}(9\text{ T})$ を測定した後に、 $H=0$ として $\rho_{xx}(0)$ を測定した。○、●はそれぞれ縦磁気抵抗、横磁気抵抗である。

次に2-UCT、3-UCT人工格子について抵抗の温度依存性を調べた。2-UCT人工格子の縦磁気抵抗および横磁気抵抗を図(4-15)に示す。2-UCT人工格子の磁化は非常に小さく、測定が困難であったにも関わらず磁気抵抗は非常に大きい。また縦磁気を印可した場合は磁気抵抗 $d\rho_{xx}(9\text{ T})$ が低温に向かって0に向かって減少していくのに対して、横磁気の場合では低温に向かって磁気抵抗は減少していない。2-UCT人工格子に対するこの事実は図(4-9)での $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ の温度変化にも示されているものである。



図(4-15) 2-UCT人工格子の比抵抗 $\rho_{xx}(H)$ の温度依存性。0 T、1 T、3 T、5 T、7 T、9 Tで磁場中冷却過程に測定を行った。(a) 縦磁気抵抗 (b) 横磁気抵抗の測定結果である。

3-UCT人工格子に対して行った同様の実験結果を図(4-16)に示す。同様の結果は3-UCT人工格子にも現れており、 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})T_c$ 近傍でやはり磁気抵抗は極大を示すものの低温では横磁気抵抗に対してのみ磁気抵抗の増大を見ることができる。2-UCT人工格子の5 Kでの $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ は $-60\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ にも及ぶ値を持つ。これは200-UCT薄膜の $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})$ が T_c 付近で $-12\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ の値を持っていたことと比較しても非常に大きいことが分かる。

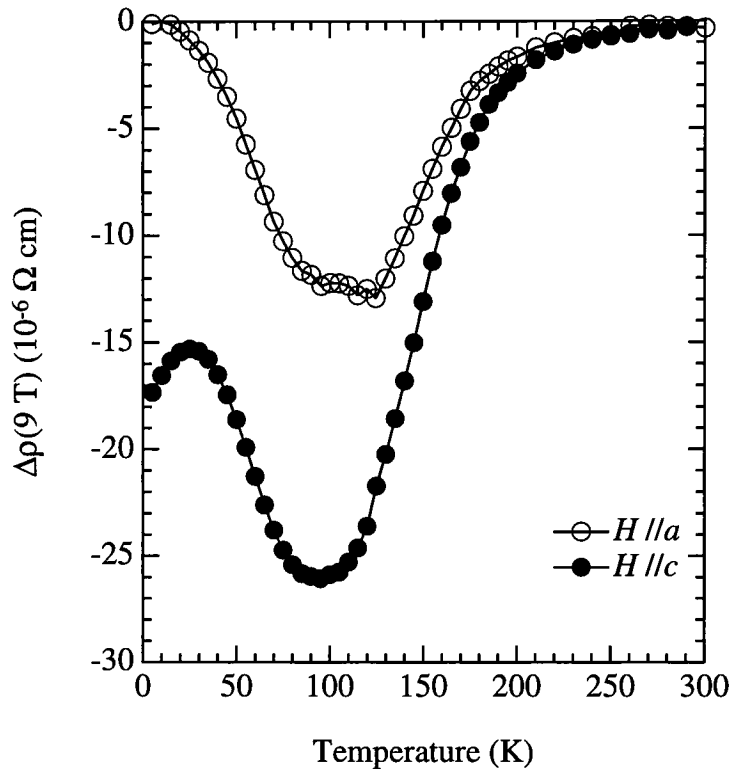
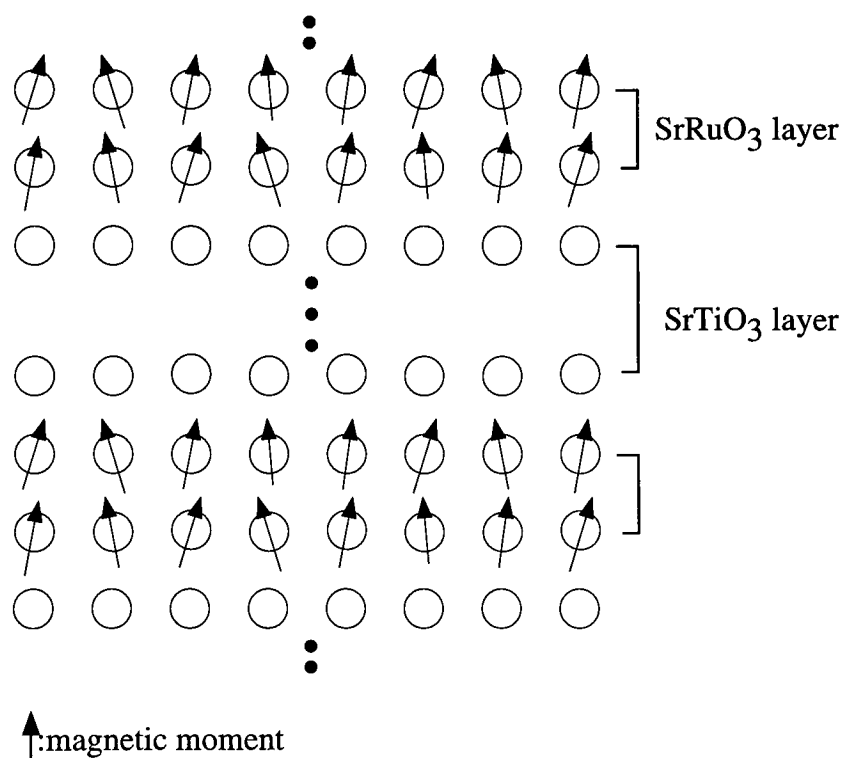


図 (4-16) 3-UCT 人工格子の磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(9\text{ T})=\rho_{xx}(9\text{ T})-\rho_{xx}(0)$ の温度依存性。○、●はそれぞれ縦磁気抵抗、横磁気抵抗を示す。

200-UCT人工格子では磁気抵抗は磁化の二乗に比例するとの理論の元で議論を行い、実際に T_c 以上の磁気抵抗は理論通りの振る舞いを見せていた。しかしながら、このように非常に薄い SrRuO_3 層を含む人工格子では磁化は十分な値を持たないのにも関わらず非常に大きな磁気抵抗を持つことが分かった。5-UCT では横磁気抵抗で $d\rho_{xx}(9\text{ T})=-15\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ と 200-UCT 薄膜とほとんど変わらない値を持っていたことと考えあわせると、 SrRuO_3 層の膜厚が小さくなるにつれて特に面に水平方向の磁化は反強磁性的な振る舞いを見せながら小さくなり、それに伴って横磁気抵抗が低温で非常に大きくなるといえるようである。ここで生じる問題点は反強磁性的な振る舞いが生じ、磁化の減少が起こっているのは薄膜面内方向であるのに対して、磁気抵抗に異常が生じているのが磁場を面に垂直にかける横磁気抵抗であるということである。したがって、単純に強磁性転移の磁気異方性が磁気抵抗に影響を及ぼしているとは考えにくい。そこでこの $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の磁性と伝導性を考えるにあたって次の様なモデルを考え

SrRuO_3 が人工格子中でも2-UCTの薄さにおいてまで強磁性転移を持っていることは磁化や磁気抵抗の測定からも明らかである。 T_c は SrRuO_3 層の減少と共に低下していくものの有限の温度での転位が観測されている。同時に反強磁性的な秩序が低温で生まれており、膜厚を小さくするに従ってその反強磁性的な結合力が大きくなっていく。磁場をかけることはこの反強磁性的な磁気秩序を壊すこととなる。次に反強磁性相互作用がどのようなものであるかを考える。一つの可能性はそれぞれの SrRuO_3 層は強磁性秩序を持っており、層間が反強磁性カップルを行うというものである。しかしながらこのモデルでは2-UCT人工格子に大きな磁気抵抗を生み出す原因としては考えにくい。金属人工格子の場合などでは強磁性金属層間に反強磁性的な相互作用が働いた場合に巨大磁気抵抗が働くことが知られているがこれは非磁性層内の伝導電子が影響しているものと考えられている。本研究では絶縁体である SrTiO_3 をスペーサー層として用いているために SrRuO_3 層から隣の SrRuO_3 層へ伝導電子が波として移動することは非常に難しいと考えられる。したがって反強磁性的な相互作用はそれぞれの SrRuO_3 層内で起こっているものと考えられる。



図(4-17) 2-UCT人工格子の持つ磁気モーメントの予想されるスピン配置図。

一つの可能なスピンの配置を図(4-17)で示す。ここでは磁気モーメントはほぼ面に垂直に向いているものの少しずつ傾いている。この磁気モーメントの面内方向成分が反強磁性的に結合しているというものである。ここでは面に垂直方向に磁場をかけることは少しずつ傾いている磁気モーメントを一方向に対して揃える働きをする。9 Tの磁場を印可しても磁気抵抗が飽和していないのはこの磁場ではまだ磁気モーメントを一方向に揃えるのには不十分であることを示唆する。面に平行方向に対する磁場も磁気モーメントの一方向への整列を意味するが、面内での反強磁性的な相互作用が非常に強いために現実的には非常に大きな磁場を必要とする。したがって磁気モーメントの方向を揃えることができないため、低温で磁気抵抗は生じない。これで人工格子の面内の磁化が非常に小さいこと、面に垂直に磁場をかけた場合に磁気抵抗が増大することを説明できる。200-UCT 薄膜においても磁化、磁気抵抗が共に面に垂直に磁場をかけた場合よりも面内に磁場をかけた場合の方が大きいことから、反強磁性的な相互作用が働いているものと考えられることも可能である。

以上のモデルより SrRuO_3 層に反強磁性的な磁気秩序が存在し、膜厚が小さくなるに当たってその相互作用の力が強くなるという仮定を考えることで実験事実を説明できることになる。しかしながらこのような現象は今までのところ報告されておらず、問題点が残る。一つはバルクの単結晶には今の所このような効果は観測されておらず、本当に薄膜だけに観測されている効果なのかどうかということである。2、3-UCT 人工格子の場合には SrRuO_3 層が非常に薄いために構造は十分に二次元的であり薄膜だけに生じる現象としても考えられるが、200-UCT 薄膜は十分に厚い 80 nm の厚さを持っている。磁気的な相互作用は通常再隣接原子やその次に隣接した原子との間を考えれば十分である。それは強磁性転移温度の減少が始まる膜厚 n が 4 以下であるということからも明らかである。またこのような反強磁性的な相互作用がなぜ存在するのかという問題もある。実際に反強磁性的な相互作用が起こっているかどうかの直接的な観測も含めて今後の課題であると考えている。

まとめ

SrRuO₃ 薄膜および SrRuO₃/SrTiO₃ 人工格子を SrTiO₃(001) 基板上に作製し、その構造の確認、および磁化、磁気抵抗効果、ホール効果の測定を主とした基礎的な物性の評価を行った。

試料の作製は反応性蒸着法を用いた。RHEED、XRD の測定からは SrRuO₃ 薄膜がエピタキシャルに成長していることが確認できた。4軸ゴニオメーターを用いた詳細な実験からは、薄膜の面内の格子定数が縮んで基板の格子定数 0.3905 nm と一致すると同時に膜面に垂直方向の格子定数が伸び、SrRuO₃ は正方晶に変化していることが分かった。膜厚が比較的大きいにもかかわらずミスフィット転位は存在せず、ドメインは存在しないものと考えられる。また薄膜の表面には原子レベルで完全に平坦なテラスとペロプスカイトの 1 unit に相当する 0.4 nm のステップしか存在しないことが STM の測定結果より判明した。薄膜成長中の RHEED の回折強度に振動は現れない。したがって薄膜の成長機構はステップフロー型のものであり、ステップを核として結晶が成長していると考えられる。膜の結晶性は非常に良いものと考えられる。それは物理特性にも現れており、2 K での残留抵抗が 2.26 Ω cm と今までに報告されている薄膜のものに比べて 1 桁から 2 桁ほど小さく、また *MH* カーブでの保持力も 0.2~0.3 T と小さいものとなった。

強磁性転移温度は 152 K とバルクの試料より 10 K 程度低いことが分かった。また強い一軸の磁気異方性が観測された。通常の薄膜とは異なりその容易磁化軸方向は薄膜面に垂直であった。5 K の *MH* 測定では M_{\parallel} は $H=5.5$ T で $1.1 \mu_B/\text{Ru}$ 程度であり M_{\perp} の 1.6 ~ 1.7 μ_B/Ru と比較して明確に小さい値を持つことが分かった。この強い磁気異方性は薄膜面内の回転方向に対しては観測されなかった。

磁気抵抗の測定では SrRuO₃ は T_c 近傍で大きな磁気抵抗 $\Delta\rho_{xx}(H)=\rho_{xx}(H)-\rho_{xx}(0)$ を示すことが分かった。 $\Delta\rho_{xx}(H)$ は揺らいでいる磁気モーメントと伝導電子のスピン依存散乱の磁場による抑制であると考えられる。縦磁気抵抗の測定結果では高温、低磁場では $\Delta\rho_{xx}(H) \propto (T-T_c)^2$ が H^2 に比例しており、磁場によりスピン依存散乱が減少しているために磁気抵抗が現れていることの定量的な説明ができた。また、 T_c 以下では磁気抵抗も異方的であり、強い磁気異方性を反映しているものと思われる。

ホール抵抗には通常为非磁性物質に観測されるホール抵抗に加えてスピン依存散乱の左右非対称性に伴う異常ホール抵抗の存在が確認された。異常ホール定数は 135 K 付近でその符号を反転させる。このため負の値を持つスキュー散乱と正の値を持つサイドジャンプ散乱の 2 つの効果が存在するものと思われる。スキュー散乱は抵抗に比例するために低温で優勢であり、サイドジャンプ散乱は抵抗の二乗に比例するために高温で優勢となる。また、ホール抵抗の正常項は複雑な温度変化を示した。このため SrRuO₃ は何種類かのキャリアを持つマルチキャリアタイプのバンドを持つと考えられる。

$\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 人工格子の SrTiO_3 層の成長中には RHEED 強度の振動が見られた。したがって SrTiO_3 層は SrRuO_3 層とは異なり、二次元核生成型の成長をしていると考えられる。作製した試料の XRD には明確な超格子反射が現れており、試料の構造は設計通りのものであることの確認ができた。また SrRuO_3 薄膜の場合と同様に面内の格子定数は基板の SrTiO_3 の格子定数と一致した。このため SrRuO_3 の結晶構造は SrRuO_3 層の厚さには依存せず、一定であるものと思われる。

SrRuO_3 層を薄くすることで人工格子の T_c は低下した。構造の低次元化の効果が現れたものと考えられる。特に $n < 4$ ではその傾向が顕著である。2-UCT 人工格子では磁気抵抗を測定することで 60 K 付近での強磁性転移の存在が確認された。1-UCT 人工格子は強磁性転移を示さなかった。したがって強磁性を示すためには最低 2-UCT の SrRuO_3 層が必要であることが分かった。

SrRuO_3 層の膜厚の減少は垂直磁気異方性を増大させる方向に働いた。特に 3-UCT 人工格子では M_{\parallel} は M_{\perp} の 1/10 程度となった。また、10-UCT 人工格子では M_{\parallel} が低温で減少していることが分かった。したがって磁気モーメントの面内方向成分に反強磁性的な相互作用が現れるために M_{\parallel} が減少している可能性があると思われる。

200-UCT 薄膜の場合と同様に人工格子でも T_c 近くで磁気抵抗が増大することが分かった。磁気抵抗は SrRuO_3 層が薄くなるにつれて増大した。2-UCT 人工格子では横磁気抵抗の方が磁気抵抗が大きく、低温まで磁気抵抗減少しないことが分かった。このため異方的な磁気特性が輸送現象に影響を与えているものと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり様々な方々からの多大のご助力を頂きました。特に関西学院大学の寺内暉教授と米田安弘博士には四軸XRDの測定に協力していただきました。構造の詳細な評価なしには本研究は成り立ちませんでした。感謝いたします。また私が5年半在籍した京都大学化学研究所の皆様には非常にお世話になりました。研究者としてのみならず私が人間的に成長する場を与えていただいたと思っています。特に指導教官であった坂東尚周名誉教授とその退官後に面倒を見ていただいた高野幹夫教授に深く感謝いたします。どうもありがとうございました。

参考文献

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
2. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, Nature **372**, 532 (1994).
3. T. Oguchi, Phys. Rev. B **51**, 1385 (1995).
4. A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. **76**, 3786 (1996).
5. A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. G. Lonzarich, N. E. Hussey, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, Physica C **263**, 510 (1996).
6. A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, 1996) pp. 537.
7. 総合的な解説として
「金属と非金属の物理」(N. F. Mott 著、丸善、1996年)
8. R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr. and C. H. Chen, Phys. Rev. B **49**, 11890 (1994).
9. S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr., Phys. Rev. B **51**, 17184 (1995).
10. P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett and C. C. Naish, J. Phys. C **16**, 6221 (1983).
11. W. D. Ryden, A. W. Lawson and C. C. Sartain, Phys. Rev. B **1**, 1494 (1970).
12. K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **49**, 7107 (1994).
13. A. W. Sleight and J. L. Fillson, Mater. Res. Bull. **6**, 781 (1971).
14. J. J. Randall and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2629 (1959).
15. D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight and J. L. Gillson, Inorg. Chem. **8**, 841 (1964).
16. A. Callaghan, C. W. Moeller and R. Ward, Inorg. Chem. **5**, 1572 (1966).
17. Y. Noro and S. Miyahara, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 518 (1969).
18. J. M. Longo, P. M. Raccach and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**, 1327 (1968).
19. R. J. Bouchard and J. F. Weiher, in *Abstracts of the 5th materials research symposium on solid state chemistry, novel high temperature materials*(US Dept. Commerce, 1971) pp. 50.
20. C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot and W. T. A. Harrison, Acta Crystallogr. C **45**, 365 (1989).
21. H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno and Y. Kawamoto, Mater. Res. Bull. **29**, 1271 (1994).
22. J. S. Gardner, G. Balakrishnan and M. D. Paul, Physica C **252**, 303 (1995).

23. A. Kanbayasi, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 108 (1978).
24. T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda and Y. Bando, Phys. Rev. B **54**, R756 (1996).
25. 総合的な解説として
「遍歴電子系の磁性と超伝導」(川畑有郷、安岡弘志編、裳華房、1992年)
26. A. Fujimori, I. Hase, M. Nakamura, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, M. Abbate, F. M. F. de Groot, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke and G. Kaindl, Phys. Rev. B **46**, 9841 (1992).
27. T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood and P. Kaspi, J. Chem. Soc. (Dalton Trans) , 1253 (1973).
28. T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood, D. C. Puxley and K. G. Snowdon, J. Solid State Chem. **11**, 17 (1974).
29. I. Bozovic, J. H. Kim, J. S. Harris Jr., C. B. Eom, J. M. Phillips and J. T. Cheung, Phys. Rev. Lett. **73**, 1436 (1994).
30. D. Kirillov, Y. Suzuki, L. Antognazza, K. Char, I. Bozovic and T. H. Geballe, Phys. Rev. B **51**, 12825 (1995).
31. P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz and G. Santi, Phys. Rev. B **53**, 4393 (1996).
32. S. C. Gausepohl, M. Lee, K. Char, R. A. Rao and C. B. Eom, Phys. Rev. B **52**, 3459 (1995).
33. S. C. Gausepohl, M. Lee, R. A. Rao and C. B. Eom, Phys. Rev. B **54**, 8996 (1996).
34. J. H. Cho, Q. X. Jia, X. D. Wu, S. R. Foltyn and M. P. Maley, Phys. Rev. B **54**, 37 (1996).
35. 総合的な解説として
「薄膜作製ハンドブック」(応用物理学会 薄膜・表面物理分科会編、共立出版、1991年)
36. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994).
37. M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Appl. Surf. Sci. **107**, 102 (1996).
38. Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, Nature **380**, 141 (1996).
39. T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura, Science **274**, 1698 (1996).
40. T. Williams, F. Licthenberg, A. Reller and G. Bednorz, Mat. Res. Bull. **26**, 763 (1991).
41. M. Itoh, M. Shikano and T. Shimura, Phys. Rev. B **51**, 16432 (1995).
42. S. Ikeda, Y. Maeno, M. Nohara and T. Fujita, Physica C **263**, 558 (1996).
43. G. Cao, S. McCall and J. E. Crow, Phys. Rev. B **55**, R672 (1997).

44. G. Cao, S. McCall, J. E. Crow and R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, 5387 (1997).
45. J. S. Gardner, G. Balakrishnan, D. M. Paul and C. Haworth, *Physica C* **265**, 251 (1996).
46. R. J. Bouchard and J. L. Gillson, *Mater. Res. Bull.* **7**, 873 (1972).
47. J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, *Appl. Phys.* **A31**, 1 (1983).
48. T. Sakamoto and H. Kawanami, *Surf. Sci.* **111**, 177 (1981).
49. E. Bauer and H. Poppa, *Thin Solid Films* **12**, 167 (1972).
50. J. H. Neave, P. J. Dobson and B. A. Joyce, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 100 (1985).
51. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda and S. Komiyama, *Physica C* **228**, 91 (1994).
52. J. H. v. d. Merwe, *J. Appl. Phys.* **B36**, 7437 (1963).
53. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 126 (1975).
54. R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
55. C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski and W. F. Peck Jr., *Science* **258**, 1766 (1992).
56. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth* **27**, 118 (1974).
57. J. S. Roberts, G. B. Scott and J. P. Gowers, *J. Appl. Phys.* **52**, 4018 (1981).
58. P. L. Gourley, I. J. Fritz and L. R. Dawson, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 377 (1988).
59. A. Kanbayasi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 1876 (1976).
60. J. J. Neumeier, A. L. Cornelius and J. S. Schilling, *Physica B* **198**, 324 (1994).
61. P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 178 (1985).
62. A. Kanbayasi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 1879 (1976).
63. S. C. Gausepohl, M. Lee, L. Antognazza and K. Char, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1313 (1995).
64. M. Shikano, T.-K. Huang, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Nakamura, *Solid State Commun* **90**, 115 (1994).
65. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1972).
66. A. Abrikosov, *Fundamentals of the Theory of Metals*. (North-Holland, New York, 1988).
67. C. L. Chien, C. R. Westgate, Eds., *The Hall Effect and Its Applications* (Plenum Press, New York, 1980).
68. A. Fert, *Physica B* **86**, 491 (1977).
69. A. Fert, *J. Phys.* **35**, L107 (1974).
70. K. W. Klaffky and R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **10**, 2915 (1974).
71. T. Katano and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 207 (1995).
72. 総合的な解説として
「巨大磁気抵抗効果」(新庄輝也、前川禎通編、日本物理学会、1996年)

73. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. B* **21**, 2472 (1988).
74. S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
75. K. Fujioka, J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Abbate, H. J. Lin, C. T. Chen, Y. Takeda and M. Takano, *Phys. Rev. B* **56**, 6380 (1997).
76. E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
77. Li, Y and Baberschke K., *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1208(1992).
78. Farle, M. Lewis, W. A. and Baberschke, K., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2728(1993)
79. D. S. Ritchie and M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **5**, 2668 (1972).
80. D. S. Ritchie and M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **7**, 480 (1973).
81. K. Binder and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **6**, 3461 (1972).
82. K. Binder and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **9**, 2194 (1974).
83. G. A. T. Allan, *Phys. Rev. B* **1**, 352 (1970).
84. C. Domb, *J. Phys. A* **6**, 1973 (1973).
85. T. Katsufuji, M. Kasai and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 126 (1996).
86. R. J. Cava, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg, S. Carter, R. M. Fleming, O. Zhou and L. W. Rupp Jr., *J. Solid State Chem.* **116**, 141 (1995).